Kondensationen

von

o-Methoxymandelsäurenitril mit Phenolen.

Beitrag zur Kenntnis des 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyls.

Von

Dr. Julius Paulus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0021

Kondensationen

von

o-Methoxymandelsäurenitril mit Phenolen.

Beitrag zur Kenntnis des 3,4,3′,4′-Tetraminodiphenyls.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Julius Paulus

aus Von der Heydt (Rheinprovinz).

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1909

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki während der Zeit vom April 1907 bis zum April 1909 im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Bistrzycki, für seine liebenswürdige Unterstützung und das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Assistenten Dr. Kirchacker, auf dessen Anraten ich die im II. Abschnitt der vorliegenden Arbeit geschilderte Untersuchung begann, sage ich meinen besten Dank.

ERSTER ABSCHNITT.

Kondensationen von o-Methoxymandelsäurenitril mit Phenolen.

EINLEITUNG.

Untersuchungen Baeyers und seiner Schüler [1] über Kondensationen von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen oder Phenoläthern haben direkt oder indirekt zu einer langen Reihe anderer Arbeiten Veranlassung gegeben. Auch die vorliegende Abhandlung läßt sich in letzter Linie auf die genannten Studien Baeyers zurückführen, wie in folgendem dargelegt werden soll.

Die Arbeiten Baeyers und seiner Schüler hatten ergeben, daß Aldehyde der Fettreihe, Formaldehyd, Paraldehyd und Chloral, unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid sich mit Anisol, Phenol und Thymol zu dreifach substituiertem Methan kondensieren lassen nach folgender Gleichung:

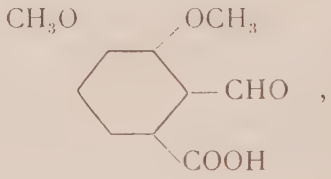
$$R.CHO + 2R^1HOH = R.CH(R^1OH)_2 + H_2O .$$

Für den einfachsten aromatischen Aldehyd, den Benzaldehyd, ist die Möglichkeit des analogen Reak-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 25, 280, 1095 [1872]; **6**, 220 [1873]; **7**, 1180; vergl. auch Ter-Meer, ebenda **7**, 1200; Jäger, ebenda **7**, 1197; [1874]. Steiner, ebenda **11**, 287; Fabiny, ebenda **11**, 283 [1878].

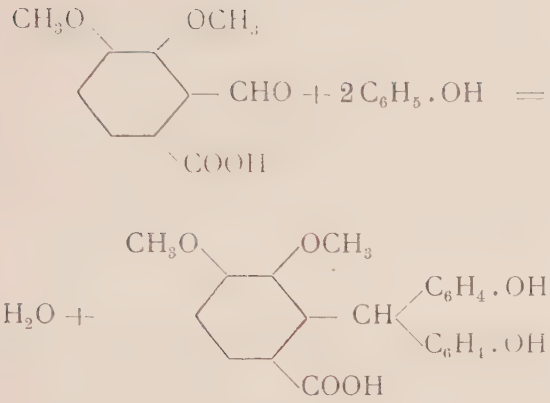
tionsverlaufes, z. B. mit Phenol, erst viel später [1] bewiesen worden. Daß Benzaldehyd mit Phenol unter dem Einflusse von konzentrierter Schwefelsäure reagieren kann, hatte Baeyer [2] auch schon bemerkt; allein es war ihm damals nicht gelungen, die Natur des hierbei erhaltenen rötlichen Harzes aufzuklären. Auch der Verlauf einer anderen Aldehydkondensation, nämlich der zwischen Salicylaldehyd und Phenol, die Liebermann und Schwarzer [3] bald darauf ausgeführt hatten, erscheint noch fraglich. Die genannten Autoren betrachteten ihr Reaktionsprodukt als Rosolsäure.

Erst nach längerer Zeit übertrug Liebermann gemeinsam mit Seidler [4] jene beim Salicylaldehyd beobachtete Farbstoffbildung mit Phenol auf einen anderen aromatischen Aldehyd, die Opiansäure,



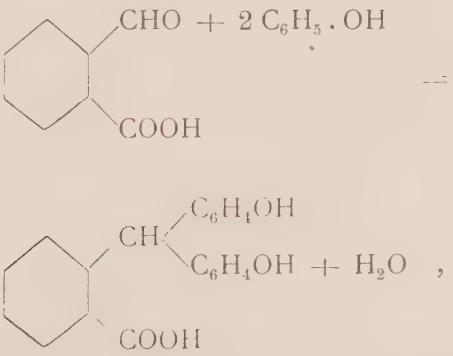
welche, mit Phenol in schwefelsaurer Lösung erwärmt, abermals einen aurinartigen Farbstoff, das Opiaurin, lieferte, das allem Anscheine nach als sekundäres Oxydationsprodukt aus dem primär gebildeten Leukopiaurin entstanden war:

[1] Russanow. Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1943 [1889].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **5,** 26 [1872].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **9,** 801 [1876].
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 872 [1887].



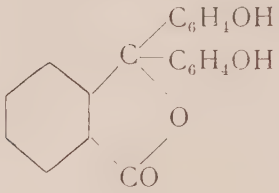
Leukopiaurin.

Diese Arbeit brachte Bistrzycki auf den Gedanken, die analoge Reaktion mit der viel einfacheren o-Phthalaldehydsäure zu versuchen, die kurz vorher von Colson und Gautier[1] und ziemlich gleichzeitig von Racine entdeckt worden war. Bistrzycki hoffte damals, aus Phthalaldehydsäure und Phenol Phenolphthalin zu erhalten :



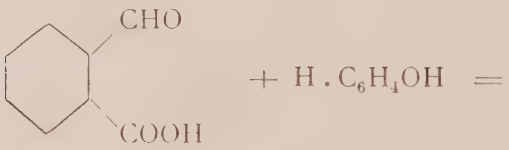
[1] Compt. rend. **102,** 689 [1886].

und aus diesem durch Oxydation Phenolphthaleïn:



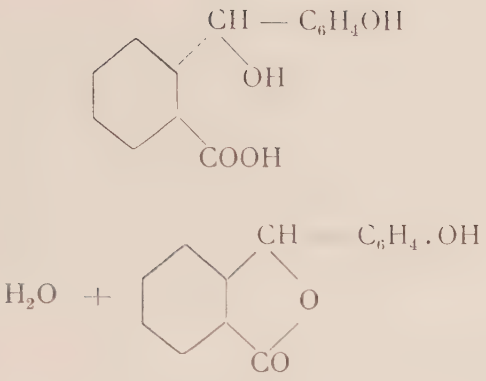
Die eingehende, von ihm gemeinsam mit G. J. Oehlert[1] durchgeführte Untersuchung ergab, daß bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure (66° B.) in der Tat gefärbte Verbindungen entstehen, die allerdings bisher nicht näher charakterisiert worden sind.

Dient dagegen eine Schwefelsäure von höchstens 57° B (also 73 Gewichtsprozente) zur Kondensation, so werden *farblose* Verbindungen erhalten, die als *Oxyphenylphthalide* erkannt und charakterisiert wurden. Ihre Entstehung läßt sich wohl am besten erklären durch die Annahme, daß sich an die o-Phthalaldehydsäure nur *ein* Molekül Phenol addiert, und daß das so gebildete Zwischenprodukt eine intramolekulare Wasserabspaltung erfährt[2]:



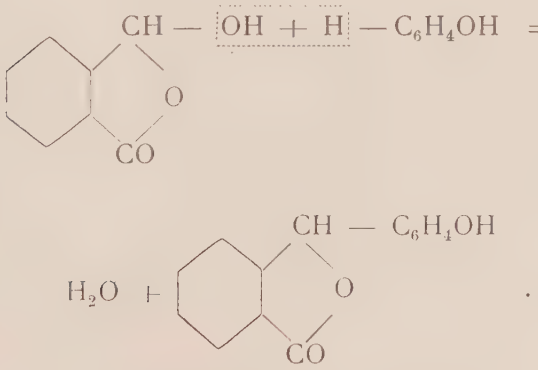
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 2632 [1894].

[2] Vergl. Bistrzycki u. D. W. Yssel de Schepper, Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2790 [1898].



Doch kann man auch annehmen, daß die o-Phthalaldehydsäure von vorne herein in ihrer tautomeren Form als α-Oxyphthalid reagiert, deren Auftreten zahlreiche Arbeiten, neuerdings besonders solche von Wegscheider[1] und seinen Schülern als sehr wohl möglich erscheinen lassen.

Nach letzterer Annahme wäre die Reaktion folgendermaßen zu formulieren:

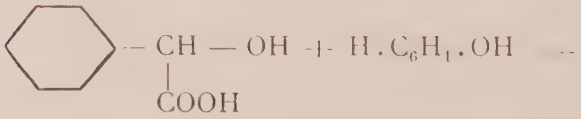


[1] Vergl. Monatsh. f. Chem. **26,** 1231 [1905].

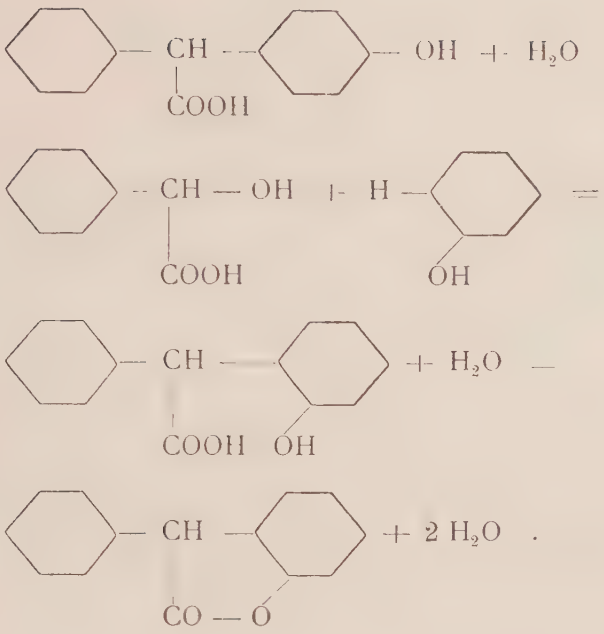
Danach wäre also der Vorgang als Reaktion zwischen einem Alkohol und Phenol zu betrachten. Daß eine solche Kondensation tatsächlich möglich ist, hatte bereits Viktor Meyer erwiesen, der gemeinsam mit Wurster im Jahre 1873[1] in direktem Anschlusse an die eingangs erwähnte Publikation Baeyers festgestellt hatte, daß Benzylalkohol sich mit Benzol zu Diphenylmethan in guter Ausbeute vereinigen läßt, wieder bei Verwendung von Eisessig-Schwefelsäure als Kondensationsmittel:

$$C_6H_5 — CH_2 . OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O .$$

Diese Erwägungen veranlaßten Bistrzycki und Flatau 1895[2], nun an Stelle der Phthalaldehydsäure (Oxyphenylphthalid) die ähnlich konstituierte Mandelsäure, die typische aromatische Alkoholsäure, mit Phenolen zu kondensieren, indem sie sich wieder der 73 %-igen Schwefelsäure als wasserabspaltenden Mittels bedienten. Sie gelangten dabei zu zwei Reaktionsprodukten, indem der Mandelsäurerest sowohl in die Parastellung zum Phenolhydroxyl eingriff und p-Oxydiphenylessigsäure entstand, als auch in die Orthostellung zum genannten Hydroxyl eintrat und o-Oxydiphenylessigsäure gebildet wurde, welche aber, als γ-Oxysäure, leicht Wasser abspaltete und in das entsprechende Lacton überging:

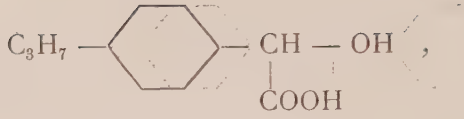


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 963, [1873].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989 [1895].

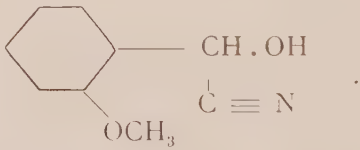


Die Reaktion wurde von Bistrzycki und mehreren Schülern recht eingehend untersucht; namentlich das auf diesem Wege sehr bequem zu erhaltende o-Oxydiphenylessigsäurelacton wurde näher studiert, ebenso eine Reihe von analogen Lactonen, die bei Verwendung anderer Phenole gewonnen wurden. Die zweite Komponente der Reaktion, die Mandelsäure, konnte nur wenig variiert werden, weil substituierte Mandelsäuren zwar mehrfach bekannt, jedoch im allgemeinen nicht leicht zugänglich sind. Nur die aus Cuminol nach der Vorschrift von Plöchl[1] ziemlich leicht darstellbare Isopropylmandelsäure,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1316 [1881]. Vergl. Raab, ebenda **8**, 1148 [1875].



verwandte Thor Thommesen[1] an Stelle der Mandelsäure, wobei sich wesentliche Abweichungen gegenüber dem Verlauf der Reaktion mit der letzteren Säure selbst nicht ergaben. Das war wegen der *Para*stellung der substituierenden Isopropylgruppe auch kaum zu erwarten. Wahrscheinlich war hingegen eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes bei Verwendung einer *ortho*-substituierten Mandelsäure. Auch eine solche war längst bekannt — aus Salicylaldehyd zu erhalten —[2], allein nur schwierig und in geringer Ausbeute darstellbar. Dagegen ist neuerdings das methylierte Nitril derselben leicht zugänglich geworden:



Karl Pape[3] hatte nämlich schon 1895 gezeigt, daß sich das Nitril der Mandelsäure quantitativ und in sehr reiner Form ausscheidet, wenn man die Alkalibisulfitverbindung des Benzaldehyds mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrührt und mit etwas mehr als der

[1] Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1898.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 1317 [1881].

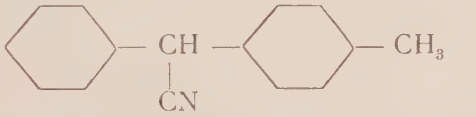
[3] Chem.-Zeitg. **20,** 90 [1896]. Vergl. a. Chem. Fabrik vorm. Hofmann u. Schoetensack, DRP. 85230. Ber. d. D. chem. Ges. Ref. **29,** 252 [1896].

berechneten Menge einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanid versetzt:

$$C_6H_5 — CHO . KHSO_3 + KCN =$$
$$C_6H_5 — CHOH . CN + K_2SO_3 \quad .$$

Das gleiche Verfahren bewährt sich nicht bei allen Aldehyden, wohl aber, wie Czaplicki, St. v. Kostanecki und Lampe[1] ganz vor kurzem festgestellt haben, beim methylierten Salicylaldehyd (o-Methoxybenzaldehyd). Vergleiche S. 19.

Daß das so erhaltene o-Methoxymandelsäurenitril auf Phenole reagieren würde, war zu erwarten. H. A. Michael und Jeanpretre[2] hatten nämlich 1892 gezeigt, daß sich Mandelsäurenitril mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Chloroformlösung unter Vermittlung von Zinntetrachlorid kondensieren läßt; mit Toluol z. B. entsteht, wenn auch in schlechter Ausbeute, Toluylphenylessigsäurenitril:



Weit leichter verläuft die Reaktion nach Bistrzycki und Simonis[3] zwischen Mandelsäurenitril und Phenolen beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure. Letztere Autoren empfehlen dieses Verfahren sogar zur Darstellung von o-Oxydiphenylessigsäurelacton an Stelle der Mandelsäurekondensation, da das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 828 [1909].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 1615, 1678 [1892].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2812, 2822 [1898].

Nitril wesentlich billiger als die entsprechende Säure ist und ungefähr gleiche Ausbeuten an Lacton liefert (Vergl. Seite 61). Auch Störmer[1] hat die Verwendung des Nitrils an Stelle der Säure bewährt gefunden bei der Kondensation desselben mit p-Kresol.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit, zu der ich die Anregung Herrn Prof. Dr. Bistrzycki verdanke, ist nun die Untersuchung der Paarung des oben erwähnten o-Methoxymandelsäurenitrils mit Phenolen. Wie gezeigt werden wird, verläuft die Reaktion durchaus nicht so glatt wie bei Verwendung von Mandelsäure oder von ihrem Nitril, teilweise auch unter Bildung anderer Produkte.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 4001 [1903].

EXPERIMENTELLER TEIL.

o-Methoxybenzaldehyd.

Die Herstellung des o-Methoxybenzaldehyds erfolgte nach den Angaben von Katschalowsky und v. Kostanecki[1].

24 g Salicylaldehyd wurden in einem Kolben abwechselnd mit kleinen Anteilen von 50 g Dimethylsulfat und 200 ccm einer siedenden 8 %-igen Natronlauge versetzt, wobei die Lösung stets alkalisch gehalten und kräftig durchgeschüttelt wurde. Der nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes als Öl abgeschiedene o-Methoxybenzalehyd wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung sorgfältig mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Äther wurde alsdann abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium stehen gelassen. Der o-Methoxybenzaldehyd erstarrte hierbei zu mehrere Centimeter langen, dicken Säulen, welche bei 38° schmolzen.

o-Methoxymandelsäurenitril.

Aus dem eben erwähnten Aldehyde wurde das o-Methoxymandelsäurenitril (o-Methoxybenzaldehyd-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2347 [1904], Anmerk.

cyanhydrin) nach folgender Vorschrift [1] dargestellt, die auf Angaben von Pape [2] fußt.

10 g geschmolzener o-Methoxybenzaldehyd wurden mit etwa 50 ccm konzentrierter Natriumbisulfitlösung so lange kräftig geschüttelt, bis der ganze Kolbeninhalt breiig erstarrte. Der Brei wurde abgesaugt, erst mit wenig Wasser, darauf mit Alkohol ausgewaschen und sodann in einem Becherglase mit einer möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von 10 g Cyankalium übergossen. Beim Umrühren löste sich die Natriumbisulfitverbindung rasch und o-Methoxymandelsäurenitril schied sich als fast farbloses Öl ab, das sofort krystallinisch erstarrte und in *kaltem* Wasser so gut wie unlöslich war, so daß eine Isolierung des Produktes durch einfaches Auswaschen mit Wasser möglich war und einige Male mit gutem Erfolge durchgeführt wurde. Wofern das als ölige Masse abgeschiedene Nitril nicht erstarrte, konnte es in Äther aufgenommen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb es als Krystallmasse und wurde aus möglichst wenig Benzol von Siedetemperatur umkrystallisiert. Das aus der wässerigen Lösung als Krystallmasse abgeschiedene Rohprodukt wurde gleichfalls aus Benzol umkrystallisiert. Aus der Benzollösung schieden sich beim Erkalten meistens recht große, farblose Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 71° lag [3].

Die krystallographische Untersuchung des Körpers verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Assistenten am hiesigen mineralogischen Institute, Herrn Dr. Weber.

[1] Nach Czaplicki, v. Kostanecki u. Lampe, Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 828 [1909].

[2] Chem.-Zeitg. **20,** 90 [1896]; vergl. auch D. R. P. 85230: Ber. d. D. chem. Ges. **29,** Ref. 252 [1896].

[3] Vergl. Voswinckel, Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2025 [1882].

Über die Ergebnisse seiner Messungen teilte mir Herr Dr. Weber freundlichst folgendes mit:

«Vorausgesetzt, daß die goniometrischen Unregelmäßigkeiten der Krystalle auf Wachstumserscheinungen zurückzuführen sind — ihre Regellosigkeit macht es höchst wahrscheinlich — sind die Krystalle rhombisch mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0{,}862 : 1 : 0{,}462$$

und die beobachteten Formen sind:

$$\infty P,\ \infty \bar{P} \infty,\ oP$$

und untergeordnet:

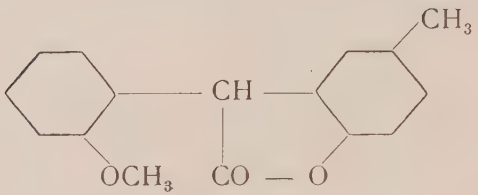
$$\bar{P} \infty,\quad \infty \breve{P} \infty \quad .$$

Vorzügliche Spaltbarkeit nach oP.»

Zur Kondensation mit dem eben genannten Methoxynitril wurde zunächst das p-Kresol verwandt in der wahrscheinlichen Annahme, daß *dieses* Phenol am glattesten reagieren und ein einheitliches Produkt liefern würde, da bei ihm wegen der besetzten Parastellung ein Eingriff der Hydroxylgruppe des Mandelsäurederivates nur in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl stattfinden konnte.

o-Methoxymandelsäurenitril und p-Kresol:

2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton,



5 g (1 Mol.) o-Methoxymandelsäurenitril und 7,5 g (2 1/4 Mol.) p-Kresol wurden in einem Kölbchen mit etwa 18 ccm 73 %-iger Schwefelsäure (vom spezifischen Gewichte 1,652) *im* siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde erhitzt. Es schied sich eine orangerote Ölschicht ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt noch zwei Stunden *auf* dem Wasserbade erhitzt. Hierbei verschwand die rote Farbe der Ölschicht fast vollständig. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde es stark mit Wasser verdünnt, wobei eine weiße, harzige Masse ausfiel, welche mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumbicarbonatlösung in einem Mörser verrieben wurde, um etwa entstandene Säuren zu entfernen. Nach längerem Reiben oder auch Stehenlassen bei Gegenwart von Natriumbicarbonatlösung erstarrte das Produkt. Es wurde fein gepulvert, wieder erst mit Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich auf einem porösen Tonteller getrocknet. Der Körper schmolz in diesem Zustande noch unscharf zwischen 115 und 132°.

Zur Reinigung wurde er aus kochendem Eisessig

umkrystallisiert, aus welchem er beim Erkalten als farblose, zu Aggregaten vereinigte flache Prismen oder rechteckige Täfelchen ausfiel, die nun bei 134° erweichten und bei 136° schmolzen. Sie erwiesen sich als absolut frei von Stickstoff.

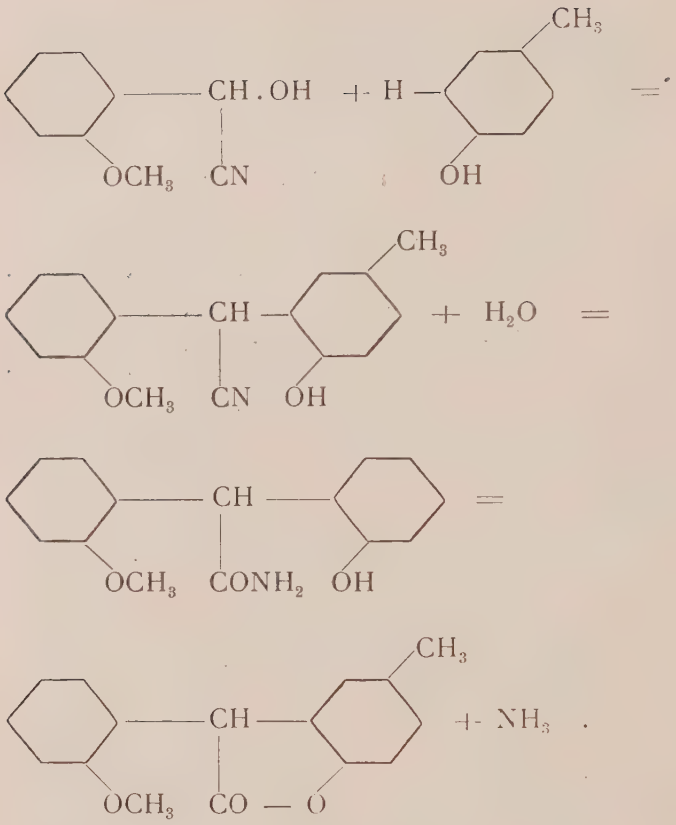
Der Körper löste sich leicht in siedendem Eisessig oder Äthylalkohol; in Benzol und Toluol ist er schon in der Kälte leicht löslich und kann durch Zusatz von Ligroïn zur Benzollösung auch krystallisiert erhalten werden. Mit normaler Kalilauge aufgekocht, geht das Produkt alsbald in Lösung, während es bei Zimmertemperatur nur langsam davon aufgenommen und erst bei zweitägigem Stehen vollständig gelöst wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rötlicher Farbe.

Die Analysensubstanz wurde bei 75° getrocknet und im Platinschiffchen verbrannt:

0,1805 g Substanz gaben
0,4975 g Kohlendioxyd und
0,0901 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:
C = 75,17 %	75,59 %
H = 5,55 %	5,51 %

Die gefundenen Werte stimmen mit der Formel des erwarteten Lactons überein. Da die Parastellung zum Hydroxyl des angewandten Kresols durch die Methylgruppe besetzt ist und ein Eintritt des Nitrilrestes in die Metastellung bei solchen Kondensationen erfahrungsgemäß nicht in Frage kommt, so dürfte die Reaktion nur im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen sein:

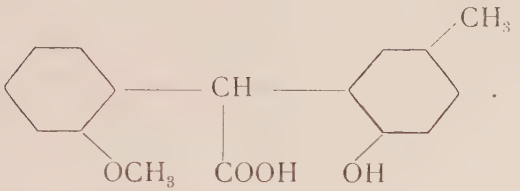


Hiernach wäre die Kondensation erfolgt unter intermediärer Bildung eines 2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydi-phenylessigsäureamids, das dann Ammoniak abspaltete, indem Ringschluß eintrat.

Die Ausbeute an reinem Lacton betrug gewöhnlich 55 % der theoretisch möglichen.

Das Lacton wurde nun behufs näherer Charakterisierung in eine Reihe einfacher Abkömmlinge übergeführt.

2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäure,



Um die Oxysäure, welche dem vorstehend beschriebenen Lacton entspricht, zu fassen, wurden 2 g desselben (1 Mol.) mit etwa 80 ccm 6 %-iger Kalilauge (10 Mol.) zum Sieden erhitzt, wobei es sich mit gelber Farbe löste. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und nach dem Abkühlen auf 0° vorsichtig mit kalter, verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag ausfiel, während der größere Teil des Produktes in der Lösung suspendiert blieb und sich erst nach einiger Zeit in zu Büscheln vereinigten Nädelchen ausschied. Zwecks Reinigung wurden beide Formen des Produktes, sowohl die flockige als auch die krystallisierte, in verdünnte Sodalösung eingetragen, wobei sie sich glatt lösten. Beim Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure schied sich der Körper nicht einheitlicher aus als aus seiner Lösung in Kalilauge. Daher wurde er nun in siedendem Benzol gelöst, aus welchem er sich beim Erkalten sowie teilweisen Verdunsten der Lösung in Form krystallinischer Krusten abschied. Die so erhaltene Säure schmolz, frisch dargestellt und schnell erhitzt, unter Zersetzung (Wasserabspaltung) bei 150°. Bei älteren Präparaten findet man den Schmelzpunkt leicht einige Grad tiefer (z. B. bei 144°).

Im Gegensatz zu ihrem Lacton löst sich die Säure

in kaltem Benzol schwer und ist selbst beim Erhitzen darin nur ziemlich löslich.

Die Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist die gleiche wie die des Lactons.

Zur Analyse wurde die Säure *im Vakuum* über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1859 g Substanz gaben
0,4571 g Kohlendioxyd und
0,1060 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$:
C = 67,05 %	70,59 %
H = 6,33 %	5,88 %

Mit der Formel des gesuchten Körpers stimmen diese Zahlen also nicht überein. Die Entstehungsweise sowie das Verhalten des Produktes, das sich beim Schütteln in kalter Sodalösung klar auflöst, deuteten darauf hin, daß hier doch die Säure vorläge. In der Tat braucht man nur anzunehmen, daß die Säure mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiere, um zu Zahlen zu gelangen, die weit besser der gefundenen Zusammensetzung entsprechen:

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4 + H_2O$:
C = 67,05 %	66,21 %
H = 6,33 %	6,21 %

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde eine quantitative Wasserabspaltung bei 150° ausgeführt.

0,4950 g Substanz gaben
0,0576 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für 2 Moleküle Wasser :
H_2O 11,64 %	12,41 %

Es geht aus dieser Analyse hervor, daß außer dem *einen* Molekül Wasser, welches aus dem Lactonringschluß stammt, noch ein *zweites* Molekül abgespalten wurde. Immerhin ist die Festigkeit, mit welcher das Krystallwasser an der Säure haftet, so daß es selbst beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol nicht abgegeben wurde, bemerkenswert.

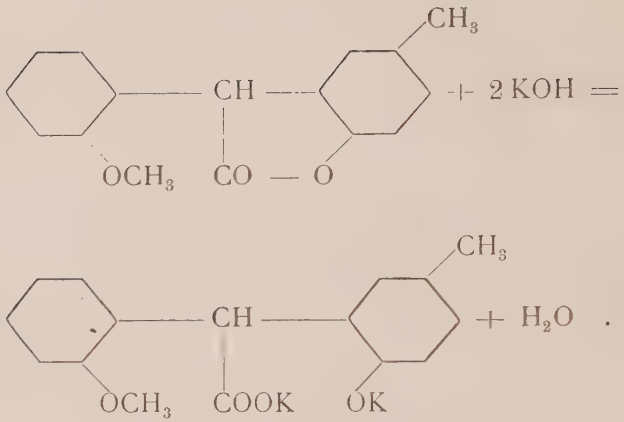
Um bessere Analysenzahlen zu erhalten, wurde die Säure in Soda gelöst und mit Salzsäure, wie oben, ausgefällt. Von dem flockigen Niederschlag wurde der in Suspension gehaltene Körper durch Abgießen seiner Lösung getrennt. Dadurch gelangte man zu einem fast reinen, krystallinischen Niederschlag, der filtriert, abgepreßt und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen, die nunmehr befriedigten :

0,1565 g Substanz lieferten
0,3814 g Kohlendioxyd und
0,0877 g Wasser.

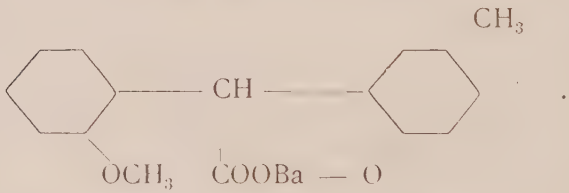
Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4 + H_2O$:
C = 66,46 %	66,21 %
H = 6,22 %	6,21 %

Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß die Aufspaltung des Lactonringes durch Kalilauge nach folgender Gleichung erfolgt ist :



Die relative Beständigkeit der freien γ-Oxysäure verdient hervorgehoben zu werden. Gleich der synthetischen Mandelsäure dürfte sie in der racemischen Form vorliegen.

Basisches 2-oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsaures Barium,



1 g 2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton wurde mit einer Lösung von 1,8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in etwa 15 ccm Wasser, dem, um das Lacton besser benetzbar zu machen, etwas Alkohol zugesetzt worden war, mehrere Minuten lang gekocht. Beim Erkalten der filtrierten Lösung schied sich am Boden des Kölbchens eine krystal-

linische Kruste ab, die aus hellgelben Blättchen bestand. Die Flüssigkeit wurde von dieser abgegossen, der krystallisierte Rückstand im Kölbchen mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen und abgepreßt.

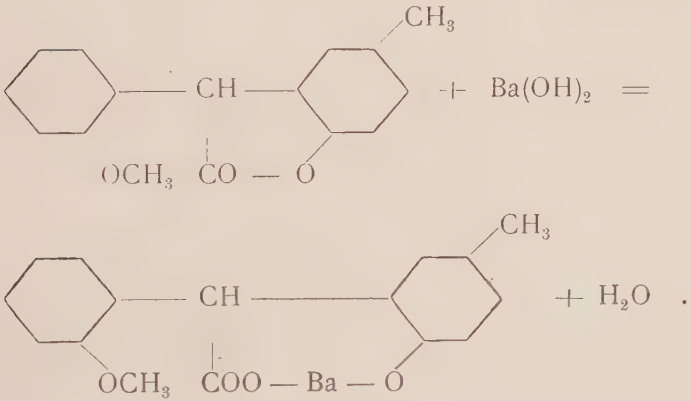
Zur Bariumbestimmung wurde das Salz bei 120° getrocknet. Höher zu erhitzen, schien unzweckmäßig, da es sich bräunte und eine Zersetzung zu befürchten war.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1864 g Substanz gaben:
0,1022 g Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4Ba + H_2O$:
Ba 32,27 %	32,29 %

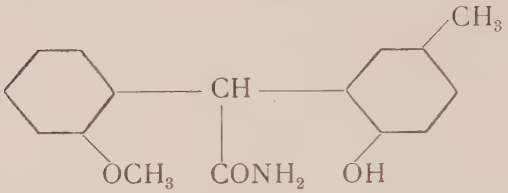
Es liegt hier offenbar ein basisches Salz vor, das nach folgender Gleichung entstanden ist:



Das angenommene, bei 120° nicht abgespaltene Molekül Krystallwasser konnte leider direkt nicht be-

stimmt werden, da die Substanz, höher erhitzt, eine tiefer greifende Zersetzung (Bräunung) erlitt. Erwähnt sei, daß das Bariumsalz der o-Oxydiphenylessigsäure [1] gleichfalls basisch ist und selbst bei 125° noch ein Molekül Krystallwasser zurückhält.

2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäure-amid,



γ-Lactone addieren nach Fittig [2] Ammoniak unter Sprengung des Lactonringes. Diese Reaktion wurde von Cramer [3] auf γ-Lactone von Phenolsäuren, z. B. auf das Oxydiphenylessigsäurelacton, übertragen und näher untersucht. Die beiden Forscher erhielten dabei Amide der entsprechenden Oxysäuren. Es war zu erwarten, daß auch das 2-Oxy-5-methyl-2′-methoxy-diphenylessigsäurelacton mit Ammoniak das analoge Amid ergeben würde. Daher wurde versucht, auf dem von Cramer eingeschlagenen Wege zu dem Amid zu gelangen:

1 g fein gepulvertes Lacton wurde mit 5 ccm 25 %-igem Ammoniakwasser in einem gut schließenden Fläschchen 3 Tage lang unter häufigem Umschütteln an einem kühlen Orte stehen gelassen. Dabei trat indessen keine vollständige Umwandlung in Amid ein.

[1] Bistrzycki u. Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 126 [1897].
[2] Ann. d. Chem. **256,** 147 [1890].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2814 [1898].

Daher wurde 1 g Lacton, ähnlich wie Fittig und Rasch[1] es getan hatten, mit 10 ccm Äthylalkohol, der in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigt worden war, in einem zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine weiße Krystallmasse ab, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge des krystallinischen Produktes aus, die mit der Hauptmenge vereinigt wurde.

Zur Reinigung wurde der Körper in Äthylalkohol, der auf 50° erwärmt war, gelöst. Zu der alkoholischen Lösung wurde bis zur beginnenden Trübung warmes Wasser hinzugegeben. Beim Erkalten der Lösung fielen farblose, mikroskopische Prismen aus, die sich, gleich dem Rohprodukte, bei 177–178° zersetzten.

Das so gereinigte Produkt erwies sich sowohl in Äther als in Benzol bei Siedehitze als sehr schwer löslich. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löste es sich farblos auf.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

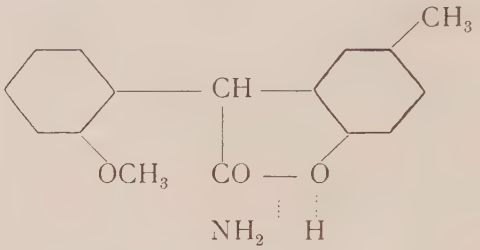
0,1899 g Substanz lieferten
9,7 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 706 mm Barometerstand[2].

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_3$:
N 5,42 %	5,17 %

[1] Ann. d. Chem. **256,** 149 [1890].

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen. Der Barometerstand ist stets auf 0° reduziert angegeben.

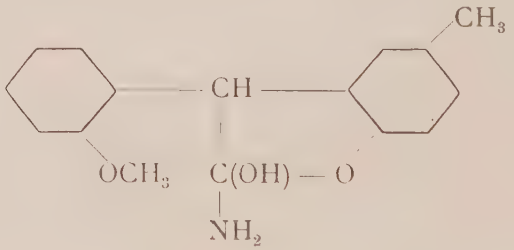
Diese Zahl entspricht der Formel des gesuchten Amids, dessen Bildung durch das folgende Schema veranschaulicht werden kann :



Über die Konstitution der Additionsprodukte von Lactonen mit Ammoniak sind verschiedene Auffassungen geltend gemacht worden.

Fittig[1] hält sie für Säureamide, während sie nach Anschütz[2] als Analoga des Aldehydammoniaks aufzufassen wären, wonach dem vorliegenden Körper folgende Formel zukäme :

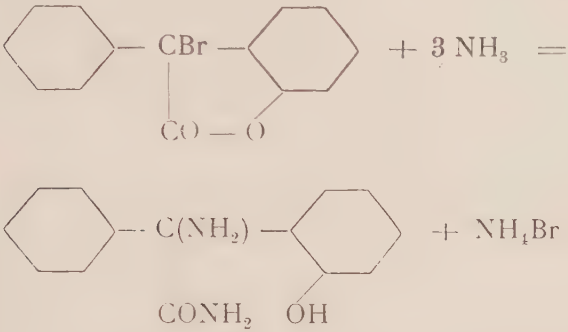
(I)



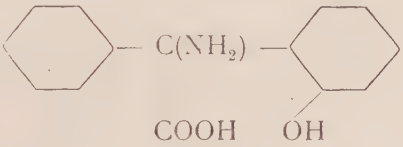
Für das Produkt aus 2-Oxydiphenylbromessigsäurelacton und Ammoniak hat Cramer[3] den Beweis

[1] Ann. d. Chem. **256,** 148 [1890]
[2] Ann. d. Chem. **259,** 144 [1890].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2815 [1898].

geführt, daß es wirklich unter Sprengung des Lactonringes entstanden und als 2-Oxydiphenylaminoessigsäureamid aufzufassen ist:



Dieses Amid ließ sich nämlich durch Kochen mit Salzsäure zur entsprechenden Aminoessigsäure:



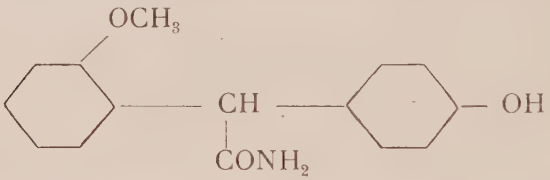
verseifen, während von einer der Formel I analogen Verbindung unter diesen Umständen eher ein Übergang in das zugehörige Lacton zu erwarten gewesen wäre.

Auch das Verhalten des vorliegenden Ammoniakadditionsproduktes gegen normale Kalilauge von Zimmertemperatur, von der es fast momentan klar aufgelöst wird, deutet auf dasVorhandensein eines freien Phenolhydroxyls, da ja das Lacton selbst, wie erwähnt, von kalter normaler Kalilauge selbst nach mehrstündiger Einwirkung nur unvollständig aufgenommen wird und es nicht wahrscheinlich ist, daß die Löslichkeit des Ammoniakproduktes auf der Gegenwart des alkoho-

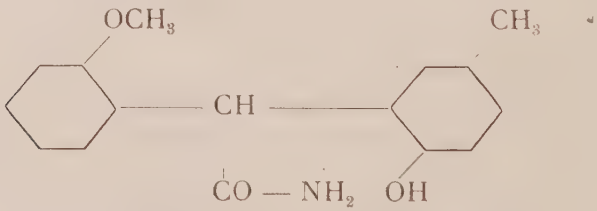
lischen Hydroxyls nach der Formel von Anschütz beruhen sollte. Durch Übersättigung der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd fällt das Oxyamid unverändert wieder aus.

Beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung von gewöhnlicher Temperatur ging nur ein kleiner Teil des Amids in Lösung, der be m Einleiten von Kohlendioxyd ebenfalls wieder ausgefällt wurde.

Anschütz scheint seine Anschauung über die Konstitution der Ammoniakadditionsprodukte darauf zu stützen, daß dieselben auffallend leicht unter Rückbildung der Lactone Ammoniak abspalten. Darin liegt jedoch kaum etwas Merkwürdiges. Wie nämlich später (Seite 55) gezeigt werden wird, reagiert das Mandelsäurenitril auf gewöhnliches Phenol in der Art, daß zunächst ein Amid von der Formel :



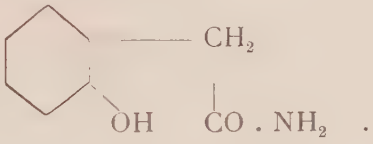
entsteht. Man darf daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch beim p-Kresol in erster Phase ein Amid :



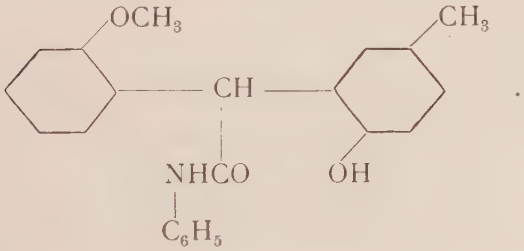
gebildet wird. Im Falle des Phenols läßt sich das Amid isolieren und erweist sich als sehr beständig. Da es

bei der Reaktion mit p-Kresol nie isoliert werden konnte, ist man berechtigt, anzunehmen, daß es unter dem Einflusse von Schwefelsäure leicht eine Orthokondensation unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung des Lactons eingeht. Wenn demnach die Additionsprodukte von Ammoniak an Lactone sich ähnlich leicht (beim Erwärmen oder unter dem Einflusse verdünnter Säuren) in letztere zurückverwandeln, so kann etwas Besonderes darin nicht gefunden werden.

Störmer[1] hält das von ihm dargestellte Additionsprodukt von α-Ketodihydrocumaron mit Ammoniak auch für ein wahres Säureamid:



2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäureanilid,



Ähnlich wie Ammoniak ist auch Anilin imstande, den Lactonring zu sprengen:

1,5 g des obigen Lactons wurden mit einem Überschuß (etwa 3 ccm) frisch destillierten, reinen Anilins

[1] Ann. d. Chem. **313,** 86 [1900].

in einem Reagensglase zum Sieden erhitzt, wobei sich das Lacton mit gelblich-brauner Farbe klar löste. Sodann wurde der Inhalt des Reagensglases ½ Stunde lang unter Rückfluß im Sieden gehalten und hierauf erkalten gelassen. Die Lösung wurde nun mit stark verdünnter, kalter Salzsäure durchgeschüttelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Hierbei schied sich ein gelbliches Öl ab, das bald fest wurde. Dieses Produkt wurde mit einem Glasstabe fein verteilt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich auf porösem Ton getrocknet. Es erwies sich als stickstoffhaltig. Die Ausbeute betrug etwa 90 % der theoretisch möglichen.

Zur Analyse wurde der Körper aus heißem Äthylalkohol (von 95 %) umkrystallisiert, aus dem er auf Zusatz von Wasser und beim Erkalten in Form von Prismen mit Pyramidenflächen ausfiel. So gereinigt, schmolz die Verbindung bei 192–194°, sinterte aber schon vorher stark zusammen. Sie war löslich in heißem Benzol und Toluol, leichter noch in heißem Äthyl- und Methylalkohol.

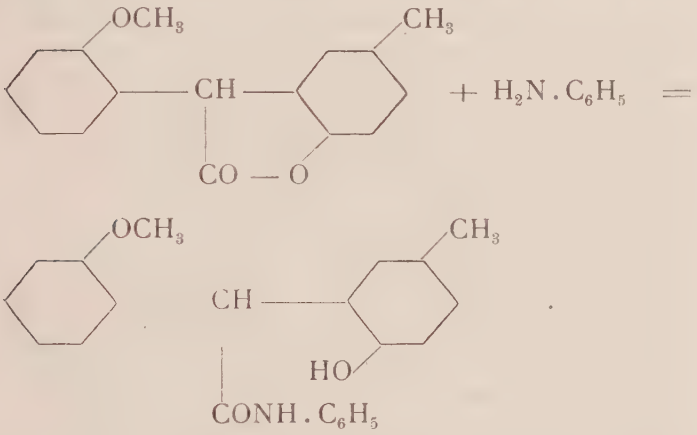
Die bei 75° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1965 g Substanz gaben
0,5485 g Kohlendioxyd und
0,1070 g Wasser.

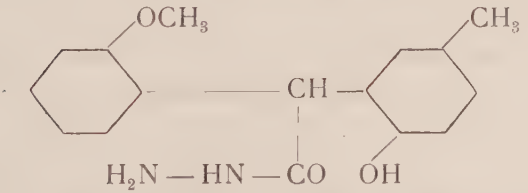
II. 0,2215 g Substanz gaben
9,2 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 707 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3N$:
C	76,13 %	—	76,08 %
H	6,05 %	—	6,05 %
N	—	4,48 %	4,04 %

Die Analysenergebnisse bestätigen die Annahme, daß bei der Einwirkung von Anilin auf das Lacton ersteres additiv aufgenommen worden ist. Die Reaktion dürfte nach folgender Gleichung erfolgt sein:



2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäurehydrazid,



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone verschiedener Art ist im hiesigen Laboratorium von

J. Wedel[1] zuerst studiert worden. Einige Jahre später wurde sie — unter abweichenden Bedingungen — bei aliphatischen Lactonen von Blaise und Luttringer[2] abermals untersucht. Auch im vorliegenden Falle bewährte sich die Wedel'sche Arbeitsweise: Einwirkung von konzentrierter wässeriger Hydrazinhydratlösung im Überschuß auf eine alkoholische Lösung des Lactons. Zunächst wurde versucht, die Reaktion in der Kälte durchzuführen, indem 1 g Lacton mit 3 ccm käuflicher 50 %-iger Hydrazinhydratlösung in einem gut verschlossenen Pulverfläschchen 3 Tage lang stehen gelassen wurden. Es trat nach einiger Zeit anscheinend eine Reaktion ein; das pulverige Lacton ging nämlich in eine harzige Masse über, die schließlich zu einem Krystallmagma erstarrte. Dieses wurde zerstoßen und mit Wasser aus dem Fläschchen gespült. Nach dem Trocknen auf porösem Ton schmolz es bei 125–145°, aus warmem Alkohol umkrystallisiert, bei 135–136°. Es zeigte also den Schmelzpunkt des Lactons, und da es stickstoffrei war, ist anzunehmen, daß das Hydrazin in der Kälte den größten Teil des Lactons unverändert gelassen hatte. Anders in der Hitze:

2 g 2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton wurden in einer möglichst kleinen Menge siedenden absoluten Alkohols gelöst. Zu dieser kochenden Lösung wurden 5 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Ein Teil des Alkohols wurde auf freier Flamme weggekocht, sodann vorsichtig Wasser zur heißen Lösung gegeben bis zur schwachen Trübung. Beim Erkalten schieden sich körnige Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als farblose, sechsseitige Prismen mit beiderseits je zwei Paaren von Pyramidenflächen erschienen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 766 [1900].
[2] Bull. d. l. Soc. chim. (III) **33,** 1095 [1905].

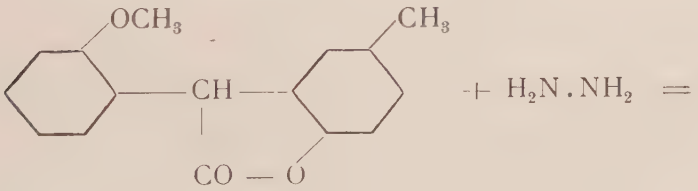
Der Körper schmolz bei 154° und war ohne weiteres analysenrein. In kaltem absoluten Alkohol erwies er sich als ziemlich schwer löslich. In kalter verdünnter Salzsäure löste er sich, ebenso in normaler Kalilauge von Zimmertemperatur und zwar momentan. Aus letzterer Lösung fällt das Produkt durch Einleiten von Kohlendioxyd zwar aus, jedoch nicht unverändert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Hydrazin-Verbindung farblos auf. Die Lösung färbt sich beim Stehen blau. Auf Zusatz einer Spur von Kaliumnitrat nimmt die schwefelsaure Lösung eine bräunliche Farbe an, mit einem Stich ins Grüne.

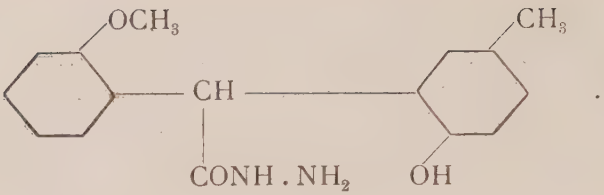
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2163 g Subtsanz lieferten
20,7 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 710 mm Barometerstand.

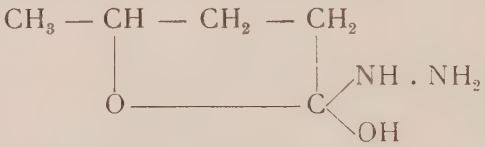
Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$:
N 10,26 %	9,79 %

Die Analyse stimmt mit der Formel des gesuchten Körpers überein. Derselbe ist aus dem Lacton durch Addition der Elemente des Hydrazins entstanden und zwar, wenn wir mit Wedel annehmen, daß dabei der Lactonring aufgespalten wird, gemäß der Gleichung:



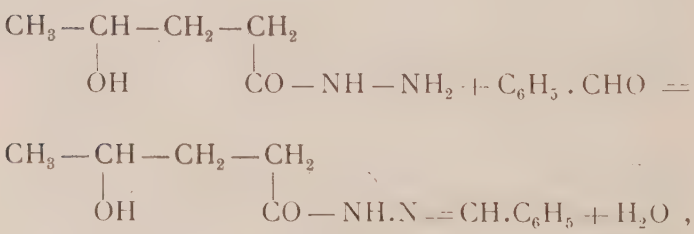


Allein es ist zu bemerken, daß die Wedel'sche Auffassung des Hydrazinadditionsproduktes nicht unbestritten geblieben ist. Blaise und Luttringer[1] betrachten ihre Produkte (ähnlich wie Anschütz die Ammoniakderivate — vergl. S. 32) als Verbindungen mit intaktem Lactonring entsprechend der Formel:



Sie stützen ihre Annahme hauptsächlich auf die Beobachtung, daß ihr Hydrazinderivat des γ-Methylbutyrolactons, mit der bimolekularen Menge Benzaldehyd in wässeriger Suspension geschüttelt, *nicht* ein Oxysäurehydrazid liefert:

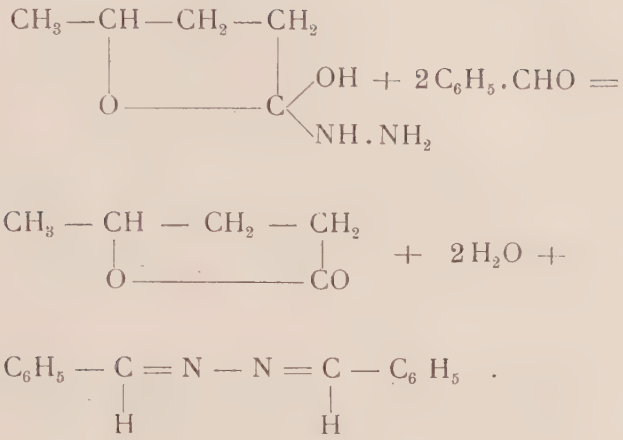
(I.)



[1] Bull. d. l. Soc. chim. (III) **33**, 1095 [1905].

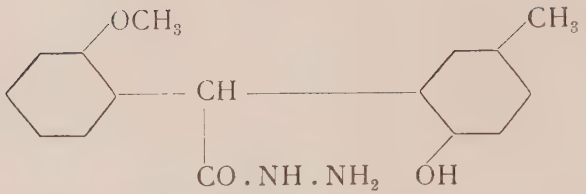
sondern Benzalazin:

(II.)



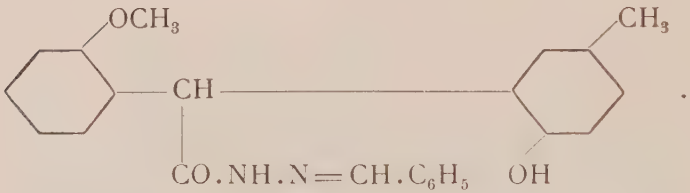
Als beweisend kann diese Beobachtung nicht betrachtet werden. Es ist ja sehr wohl möglich, daß bei der Reaktion von Blaise und Luttringer primär tatsächlich das Säurehydrazid entsteht, das erst sekundär durch das zweite Molekül Benzaldehyd unter Abspaltung des Restes $NH-N=CH.C_6H_5$ in die Oxysäure (und diese weiter durch Anhydrisierung in ihr Lacton) übergeführt wird. Jedenfalls ist die Beobachtung von Blaise und Luttringer nicht beweisend für die übrigens in anderer Weise hergestellten Hydrazide aus Phenolsäurelactonen, da diese, wie Wedel gezeigt hat und sich auch aus dem folgenden ergibt, bei der Einwirkung von überschüssigem Benzaldehyd *nicht* Benzalazin liefern, sondern Verbindungen, die aus dem Hydrazid und dem Aldehyd analog der Gleichung (I) entstanden sind.

Auch verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß das vorliegende Hydrazinadditionsprodukt:



in kalter normaler Kalilauge *momentan* löslich ist, was auf das Vorhandensein eines freien Phenolhydroxyls hindeutet. Es soll indessen nicht behauptet werden, daß die Formel von Blaise und Luttringer absolut ausgeschlossen erscheine.

2-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäure-benzylidenhydrazid,



Das eben erwähnte Benzaldehydderivat des Hydrazids wurde erhalten, indem eine alkoholische Lösung von 1 g Hydrazid in der Kälte mit 0,7 g (2 Mol.) Benzaldehyd versetzt und längere Zeit durchgerührt wurde. Dabei schied sich aus der farblosen Lösung ein weißer, feiner, krystallinischer Niederschlag aus, der aufs Filter gebracht und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurde. Er wurde auf einem porösen Porzellanteller getrocknet, war stickstoffhaltig und schmolz bei 202°. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte er denselben Schmelzpunkt. In siedendem Toluol war er sehr wenig löslich, ähnlich in kaltem Eisessig. Der Körper

löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe.

Zur Analyse wurde er bei ungefähr 80° getrocknet. Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

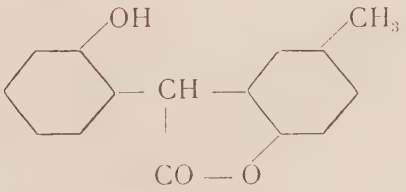
0,2250 g Substanz ergaben
15,8 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 713 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_3$:
N 7,67 %	7,49 %

Diese Analysenzahl läßt erkennen, daß das Produkt die Zusammensetzung des gesuchten Körpers hatte.

Erwähnt sei noch, daß die Verbindung von normaler Kalilauge von Zimmertemperatur nicht aufgenommen, durch Kalilauge von derselben Konzentration beim Anwärmen aber zersetzt wird unter Auftreten des Benzaldehydgeruches.

Versuch zur Darstellung von 2-Oxy-5-methyl-2′-oxydiphenylessigsäurelacton,



Bei der Einwirkung von siedender konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf das p-Kresyl-o′-methoxyphenylessigsäurelacton war eine Entmethylierung der Methoxylgruppe zu erwarten.

1 g des Lactons wurde mit 8 g Jodwasserstoffsäure

vom spez. Gew. 1,70 am Rückflußkühler 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten stellte das Reaktionsprodukt eine schwarzbraune, zähe Masse dar, welche mit verdünnter Natriumbisulfitlösung aus dem Kolben gebracht wurde. Zur Entfernung des beigemischten Jods wurde das Produkt mit Natriumbisulfitlösung in einem Mörser fein zerrieben. Das nunmehr fast weiße Pulver wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 157–159°. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu theoretisch. Es wurde aus heißem Toluol umkrystallisiert, woraus es beim Erkalten als tetraederähnliche Gebilde ausfiel, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 158° schmolzen.

Der Körper löste sich in siedendem Alkohol, Benzol und Toluol leicht auf.

Zur Analyse wurde er bei 75–80° getrocknet. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1655 g Substanz gaben
0,4590 g Kohlendioxyd und
0,0786 g Wasser.

II. 0,1320 g Substanz gaben
0,3650 g Kohlendioxyd und
0,0610 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
	I.	II.	
C	75,63 %	75,41 %	75,00 %
H	5,28 %	5,13 %	5,00 %

Die Analysen stimmen nicht für den gesuchten

Körper, vielmehr nähern sie sich den Zahlen des Ausgangslactons selbst :

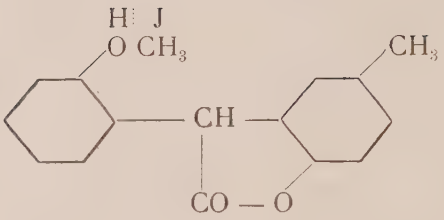
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:

C 75,59 %
H 5,50 %

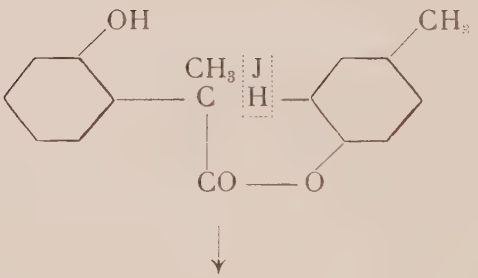
Dieses kann aber nicht mehr vorliegen ; denn außer der Schmelzpunktdifferenz von 22° spricht die Leichtlöslichkeit in kalter normaler Kalilauge gegen die Identität des erhaltenen Produktes mit dem ursprünglichen Methoxylacton.

Die verfügbare Zeit reichte leider nicht mehr zur genaueren Untersuchung dieser Verbindung. Nur mit allem Vorbehalt sei die Vermutung ausgesprochen, daß das Produkt möglicherweise in der Art entstanden ist, wie es die folgenden Schemata andeuten :

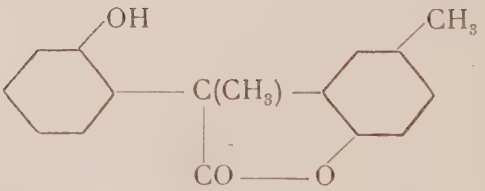
I.



II.



III.

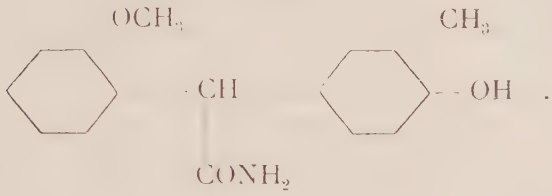


Daß das tertiäre Wasserstoffatom der aliphatischen Methingruppe der Formeln I und II außerordentlich leicht beweglich ist, ist bekannt [1].

[1] Vergl. Bistrzycki u. Flatau, Ber. d. D. chem Ges. **30,** 127 [1897]; sowie Cramer, ebenda **31,** 2813 [1898].

o-Methoxymandelsäurenitril und o-Kresol:

4-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäureamid,



Zur Abrundung der Beobachtungen wurden nun o- und m-Kresol der Kondensation mit dem Methoxynitril unterworfen.

4 g des letzteren (1 Mol.) und 6,3 g o-Kresol (2 1/3 Mol.) wurden mit 15 ccm 73 %-iger Schwefelsäure in einem Rundkölbchen, das mit einer Kapillarröhre verschlossen war, ½ Stunde **im** Wasserbade und zur Vollendung der Reaktion noch 2 Stunden **auf** dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit etwa der fünffachen Menge Wasser verdünnt, wobei sich eine rötlich gefärbte, harzige Masse abschied. Dieselbe wurde — in der Meinung, daß sie aus einem Gemisch von o-Oxysäurelacton und freier p-Oxysäure bestände — in einem Mörser mit Natriumbicarbonatlösung zerrieben, wobei ein nur sehr geringer Teil in Lösung ging, von welchem abfiltriert wurde. Die Lösung ließ, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, ein wenig eines rötlichen, flockigen Niederschlages ausfallen, der stickstoffhaltig war. Der in Natriumbicarbonatlösung unlösliche, weitaus größere Teil des Kondensationsproduktes, der jetzt fest geworden war, wurde fein gepul-

vert, abfiltriert, und mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet. Seine Menge betrug ungefähr 4,3 g. Auch dieser Körper erwies sich überraschenderweise als stickstoffhaltig.

Da jetzt die Vermutung berechtigt schien, daß dieses Produkt nicht einheitlich sei, sondern außer dem Lacton vielleicht noch das Nitril oder Amid der entsprechenden p-Oxysäure enthielte, wurde es zur Trennung der Körper mit 1 %-iger kalter Kalilauge übergossen. Hierbei ging der größte Teil des Gemisches in Lösung. Der nicht gelöste Anteil erwies sich als stickstoffrei (Lacton, S. 51). Die stark rot gefärbte alkalische Lösung wurde nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein rosa gefärbter, flockiger Niederschlag ausfiel, der reichlich Stickstoff enthielt. Er löste sich leicht in Eisessig in der Siedehitze und wurde zur Analyse aus möglichst wenig Eisessig umkrystallisiert, aus dem er beim Erkalten als sechsseitige Prismen ausfiel, die an beiden Enden je eine Pyramidenfläche aufwiesen und oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigt waren.

Das Produkt, dessen Menge jetzt 1 g betrug, schmolz bei 130–131° nach vorhergehendem Erweichen.

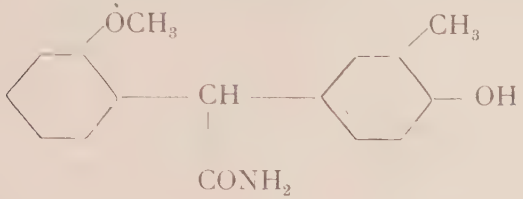
Die nochmals aus siedendem Eisessig umkrystallisierte Substanz, die bei 75° getrocknet wurde, lieferte folgende Analysenzahlen:

0,2003 g Substanz gaben
8,8 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 701 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3N$:
N 4,69 %	5,17 %

Nach den Erfahrungen, die inzwischen bei der

Kondensation mit Phenol, Seite 53, gesammelt worden waren, wurde erwartet, daß hier ein *Amid:*



vorläge.

Allein die Stickstoffbestimmung stimmt, wie man sieht, nicht ohne weiteres auf die Formel desselben, wohl aber, wenn man die Anwesenheit von einem Molekül Krystalleisessig annimmt:

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N + CH_3COOH$:
N 4,71 %	4,23 %

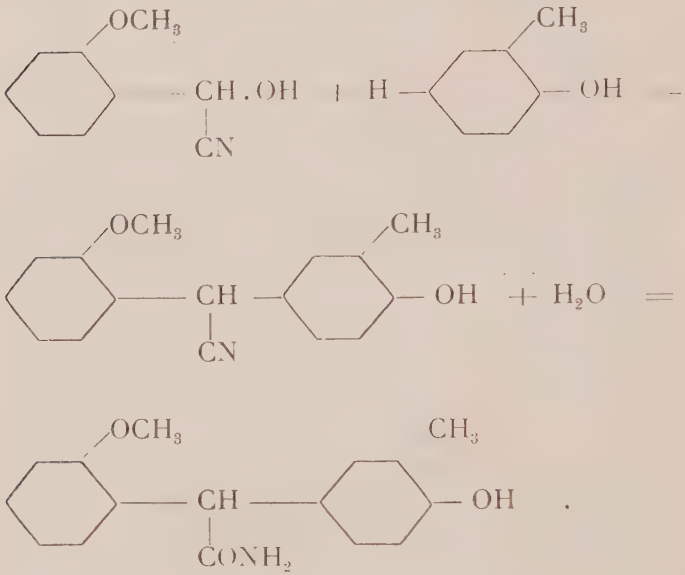
Daher wurde versucht, eine Essigsäureabspaltung bei 120° durchzuführen. Die Substanz wurde zu diesem Zwecke in einem Reagensglase, das sich in einem Paraffinbade befand, unter Durchleiten von trockener Luft auf 120° erhitzt, wobei Essigsäuredämpfe weggingen, die in vorgelegtem Wasser absorbiert wurden und darin nachgewiesen werden konnten. Der Gewichtsverlust des Produktes entsprach einem Molekül Krystalleisessig:

0,1065 g Substanz verloren
0,0185 g

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N + C_2H_4O_2$:
$C_2H_4O_2$ 17,37 %	18,13 %

Der Schmelzpunkt des hinterbliebenen essigsäurefreien Produktes war gestiegen, jedoch unscharf.

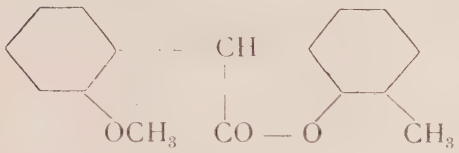
Somit dürfte hier tatsächlich das Amid der 4-Oxy-5-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäure vorliegen, das im Sinne der folgenden Gleichung entstanden wäre :



Es wäre erwünscht gewesen, die Verbindung näher zu charakterisieren, doch mußte mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute, in der die reine Substanz gewonnen wurde, davon vorläufig Abstand genommen werden.

Die angenommene Parastellung des Hydroxyls steht außer Frage, da bei einem Eintritt des Amidorestes in die o-Stellung zum Kresolhydroxyl die Bildung eines Lactons unter Ammoniakabspaltung zu erwarten wäre.

2-Oxy-3-methyl-2′-methoxydiphenyl-essigsäurelacton,



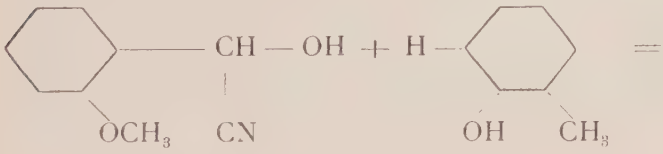
Der bei der Kondensation von o-Kresol und o-Methoxymandelsäurenitril erhaltene in verdünnter, kalter Kalilauge unlösliche Teil, der stickstoffrei war, wurde aus siedendem Toluol, in dem er leicht löslich war, umkrystallisiert und in Form körniger Krystalle erhalten. Aus einer Lösung in heißem Eisessig fiel er beim Erkalten als Nädelchen aus. Der reine Körper schmolz nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 164°.

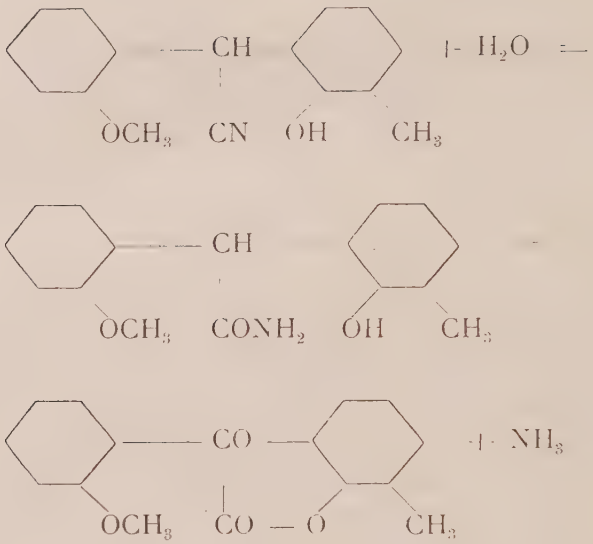
Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes ergab folgende Zahlen:

0,1657 g Substanz lieferten
0,4590 g Kohlendioxyd und
0,0890 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:
C 75,55 %	75,59 %
H 5,97 %	5,51 %

Wie vorauszusehen war, liegt also das 2-Oxy-3-methyl-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton vor, das nach folgender Gleichung entstanden ist:



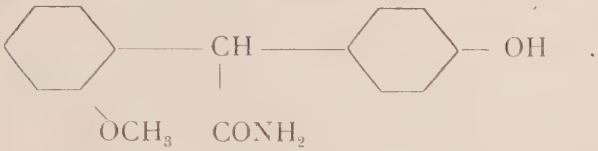


Die Ausbeute an reinem Produkt war äußerst mangelhaft, zumal selbst an Rohprodukt nur 0,4 g (= 6,5 % der theoretisch möglichen Ausbeute) erhalten worden war.

Wiederholt wurde auch die Kondensation des Methoxynitrils mit *m-Kresol* vorgenommen, allein die Reinigung der hierbei erhaltenen Produkte war noch viel verlustreicher, so daß deren Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte. Im wesentlichen entstehen auch hier zwei Produkte: ein Lacton und ein stickstoffhaltiger Körper (wohl Amid), der aus Eisessig und Wasser in Form farbloser Krystalle ausfiel, die durch ein braunes Harz stark verunreinigt waren.

o-Methoxymandelsäurenitril und Phenol:

2-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäureamid,



5 g (1 Molekül) o-Methoxymandelsäurenitril und 6,8 g (2 1/4 Mol.) Phenol wurden in einem Kölbchen mit etwa 17 ccm 73 %-iger Schwefelsäure unter einer aufgesetzten Kapillarröhre **im** siedenden Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde erhitzt, indem der Kolbeninhalt öfters umgeschüttelt wurde. Während des Erhitzens schied sich eine obere, ölige Schicht von roter Farbe ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt jetzt noch zwei Stunden lang **auf** dem Wasserbade weiter erhitzt unter häufigem, kräftigem Umschütteln. Das Reaktionsgemisch wurde sodann erkalten gelassen und stark mit Wasser verdünnt, wobei sich eine schwach rosa gefärbte, harzige Masse ausschied. Die saure Mutterlauge wurde abgegossen, der Rückstand mit reinem Wasser abgespült, aus dem Kolben gebracht, mit Wasser ausgewaschen und in einem Mörser — zur Entfernung etwa vorhandener Säuren — mit Natriumbicarbonatlösung zerrieben, wobei nur ein sehr geringer Teil in Lösung ging. Die nunmehr vollständig pulverige Masse wurde in etwa 2 %-igem Barytwasser ohne Erwärmen gelöst. Der weitaus größere Teil ging in Lösung. Diese wurde von dem ungelösten Anteil (S. 57) abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Hierbei fiel ein weißer, flockiger Nieder-

schlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser auf porösem Ton getrocknet wurde.

Zwecks Reinigung wurde der Körper in siedendem Eisessig gelöst, aus welchem er beim Erkalten, sowie auf Zusatz von Wasser als zu Büscheln vereinigte, farblose, mikroskopische, langgestreckte Prismen sich abschied, welche sich als stickstoffhaltig erwiesen und unzersetzt bei 204–205° schmolzen. Das reine Produkt löste sich leicht in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol, sowie in Eisessig. In heißem Aceton war es ziemlich löslich. In kochendem Wasser war es zwar wenig löslich, doch gut daraus krystallisierbar (feine, oft konzentrisch gruppierte Nadeln). In kochendem Benzol, Toluol, Äther, und Chloroform war der Körper hingegen fast unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure ging er farblos in Lösung.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 40 %, an gut krystallisiertem Produkt indessen viel weniger.

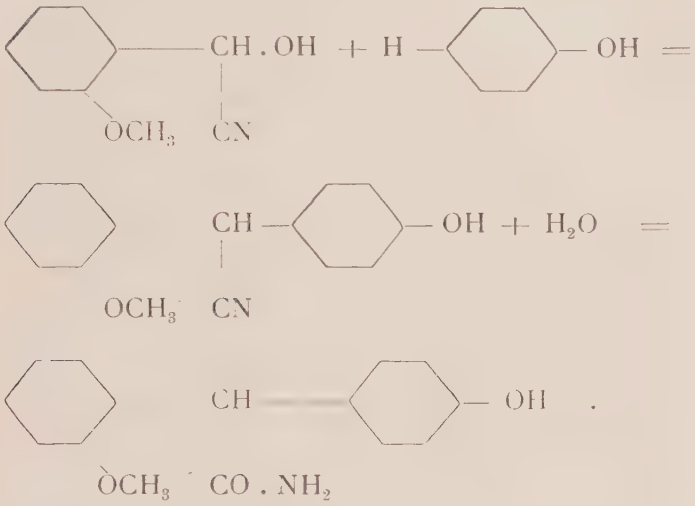
Zur Analyse wurde die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung bei ungefähr 100° getrocknet:

I. 0,1955 g Substanz gaben
0,5030 g Kohlendioxyd und
0,1062 g Wasser;

II. 0,1943 g Substanz gaben
9,9 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 713 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N$:
	I.	II.	
C	70,17 %	—	70,04 %
H	6,03 %	—	5,83 %
N	—	5,54 %	5,45 %

Es liegt hier offenbar nicht die erwartete 4-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäure, sondern ihr Amid vor, welches man sich nach folgender Gleichung entstanden denken kann:



Mit dieser Annahme stimmt das Verhalten der Substanz gegen Natriumbicarbonatlösung und Barytwasser überein. In ersterer ist sie so gut wie unlöslich, in letzterem hingegen, ebenso wie in normaler Kalilauge, bei Zimmertemperatur leicht und vollständig löslich. Aus letzterer Lösung wird sie beim Einleiten von Kohlendioxyd mit unverändertem Schmelzpunkt wieder ausgefällt. Von Sodalösung wird das Amid bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer aufgenommen. Der gelöste Anteil wird auch in diesem Falle durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden.

Kocht man das Amid längere Zeit mit analytischer Kalilauge, so wird es unter Ammoniakentwicklung verseift, jedoch nur zum geringen Teil, sodaß es nicht

gelang, das Alkalisalz der entsprechenden Säure auf diesem Wege zu erhalten.

Diese Schwerverseifbarkeit des Nitrils ist nicht gerade auffallend, wenn man sich der Beobachtung Voswinckels[1] erinnert, welcher angibt:

« Vergeblich habe ich mich bemüht, das o-Methoxymandelsäurenitril in das entsprechende Amid umzuwandeln; auch die o-Methoxymandelsäure selbst habe ich nur als Syrup und nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten. Bei den Versuchen zur Verseifung des Nitrils wurden immer große Mengen desselben in rote Harze umgewandelt, welche von der gebildeten Säure nicht völlig zu trennen waren. »

Als weiteres Beispiel sei das Triphenylacetonitril genannt, welches nach Schmidlin und Hodgson[2] selbst bei zweitägigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nur zum geringen Teil zum Amid, nicht aber zur Säure verseift wird. Um letztere Umwandlung zu erreichen, haben Heyl und V. Meyer[3] die Methode von Bouveault[4] empfohlen, die in der Einwirkung von salpetriger Säure auf das in mäßig konzentrierter Schwefelsäure gelöste Amid besteht.

Daher wurde auch in unserem Falle dieses Verfahren versucht: 0,2 g Amid wurden in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer gleich kalten Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser langsam versetzt. Sodann wurde die Mischung vorsichtig auf 60–70° und schließlich auf 100° erhitzt, hierauf erkalten gelassen und mit Wasser verdünnt,

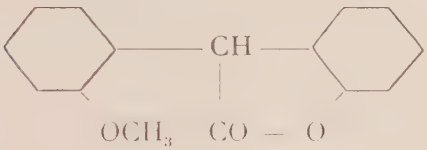
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2025 [1882].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 446 [1908].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 2783 [1895].
[4] Bull. d. l. Soc. chim. [3] **9,** 370 [1893].

wobei ein brauner, flockiger Niederschlag ausfiel, der sich in verdünnter Sodalösung löste und auf Zusatz von Salzsäure wieder braun gefärbt ausfiel. Seine geringe Menge und sein schlechtes Aussehen hielten mich von seiner weiteren Untersuchung ab.

Jedenfalls beweisen Entstehungsweise, Analyse und die, wenn auch äußerst schwierige Verseifbarkeit des Produktes aus der Nitrilkondensation, daß es als Amid der 4-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäure anzusehen ist.

Nun wandte sich die Untersuchung dem zweiten Produkte der Kondensation zu.

2-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton,



Bei der Einwirkung von Barytwasser auf das Kondensationsprodukt von o-Methoxymandelsäurenitril und Phenol blieb ein kleiner Teil als weißes Pulver zurück (Seite 53). Es wurde mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet.

Zur Analyse wurde der Körper aus heißem Alkohol umkrystallisiert, woraus er sich nach Zusatz von Wasser bei längerem Stehen in Prismen abschied, die nach vorhergehendem Erweichen bei 160–162° schmolzen. Das Produkt war löslich in heißem Alkohol und Eisessig, in Benzol schon in der Kälte.

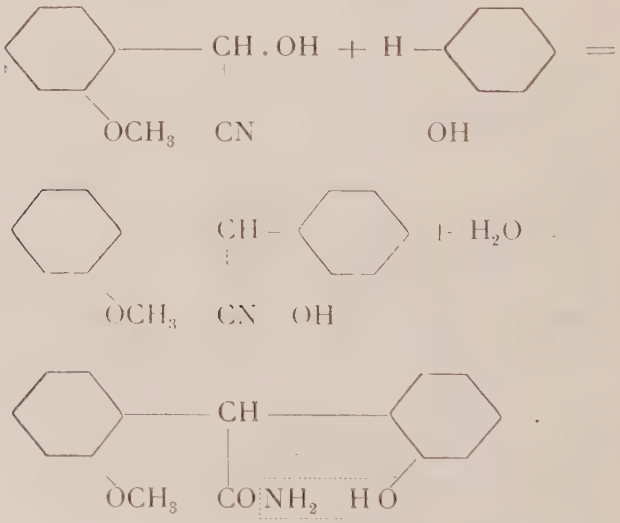
Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1868 g Substanz lieferten
0,5165 g Kohlendioxyd und
0,0910 g Wasser.

II. 0,1752 g Substanz lieferten
0,4840 g Kohlendioxyd und
0,0792 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
	I.	II.	
C	75,40 %	75,34 %	75,00 %
H	5,41 %	5,02 %	5,00 %

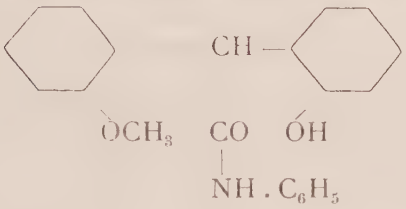
Die Analysenzahlen und das Verhalten gegen Barytwasser entsprechen dem erwarteten Lacton, das wohl nach folgender Gleichung, nämlich unter intermediärer Bildung eines o-Oxyamides und darauffolgender Abspaltung von Ammoniak entstanden ist:



Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 8 % der theoretisch möglichen, an krystallisiertem Produkt 6–7 %.

Die geringe zur Verfügung stehende Menge des Lactons ließ ein eingehenderes Studium desselben nicht zu, man mußte sich daher damit begnügen, zu seiner näheren Charakterisierung nur *ein* Derivat, das Anilid, darzustellen.

2-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäureanilid,



1 g 2-Oxy-2′-methoxydiphenylessigsäurelacton wurde mit einem Überschuß (etwa 4 ccm) an reinem Anilin, das vorher frisch destilliert war, in einem Reagensglase unter Rückfluß eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Sodann wurde der erkaltete Inhalt des Reagensglases mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins durchgeschüttelt, wobei ein gelbes Öl hinterblieb, das nach einigen Minuten erstarrte. Nachdem das fest gewordene Anilid mit einem Glasstabe fein zerrieben worden war, wurde es mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Seine Menge betrug 1,2 g.

Zunächst wurde das Rohanilid aus Methylalkohol umkrystallisiert; allein das so gereinigte Produkt ergab kein brauchbares Analysenresultat. Die Stickstoffbestimmung lieferte nur etwa ein Drittel des theore-

tisch berechneten Stickstoffgehaltes. Vermutlich hatte der Methylalkohol zersetzend auf das Anilid eingewirkt.

Daher wurde versucht, die Krystallisation aus einem indifferenten Lösungsmittel durchzuführen, wobei sich siedendes Toluol am geeignetsten erwies. Beim Erkalten und teilweisen Eindunsten dieses Lösungsmittels fielen krystallinische Krusten aus, die im Vakuum getrocknet wurden.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 167° (unscharf). Die Analyse ergab folgende Zahl:

0,1616 g Substanz lieferten
6,6 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 700 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_3N$:
N 4,38 %	4,20 %

Der Analysenwert stimmt mit der Formel des gesuchten Anilids überein.

Im Anschluß an diese Versuche tauchte die Vermutung auf, daß vielleicht auch bei der von Bistrzycki und Simonis ausgeführten Kondensation des Mandelsäurenitrils mit Phenol (Seite 17) ein stickstoffhaltiges Produkt (p-Oxy-säureamid) entstanden, aber übersehen worden wäre. Bezüglich des rohen Gesamtproduktes der Reaktion gibt zwar Simonis[1] ausdrücklich an, daß es frei von Stickstoff gewesen sei. Allein nach meinen Erfahrungen schien es wohl möglich, daß ein kleiner Stickstoffgehalt bei der Probe nach Lassaigne

[1] Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1897. Seite 21.

gelegentlich übersehen worden wäre, indem vielleicht ein Amid durch das hierbei gebildete Kaliumhydroxyd unterAmmoniakentwicklung statt unter Bildung von Cyankalium zersetzt worden wäre. Es wurde daher eine Kondensation zwischen käuflichem, bräunlich-gelbem Mandelsäurenitril und Phenol unter Innehaltung der von Bistrzycki und Simonis angegebenen Bedingungen ausgeführt. Das Rohprodukt (Lacton und p-Oxysäure) erwies sich in der Tat als erheblich stickstoffhaltig und enthielt wahrscheinlich nicht unbeträchtliche Mengen des p-Oxysäureamids, welches beim Digerieren des Rohproduktes mit Sodalösung von dieser zugleich mit der p-Oxysäure aufgenommen wurde. Eine Trennung des Amids von letzterer gelang indessen nicht, während sich das Lacton ohne Mühe nach den Angaben der genannten Autoren rein und insbesondere stickstofffrei erhalten ließ. Demnach soll die Richtigkeit der Angaben von Bistrzycki und Simonis nicht bestritten werden. Doch wird es sich empfehlen, jedesmal, wenn man Mandelsäurenitril an Stelle der Säure selbst mit Phenolen verwendet, speziell darauf zu prüfen, ob die erhaltenen Produkte, namentlich die entsprechenden p-Oxysäuren, wirklich frei von Amiden sind.

Versuche
zur Verseifung des o-Methoxymandelsäurenitrils.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, hatte die Verwendung des o-Methoxymandelsäurenitrils bei der Kondensation mit Phenolen wohl zu den Lactonen der o-Oxysäuren, nicht aber zu den gewünschten p-Oxysäuren geführt; die Reaktion war vielmehr bei der Bildung von p-Oxysäureamiden stehen geblieben.

Um zu den Säuren selbst zu gelangen, lag es nahe, statt des Nitrils die entsprechende Säure, die o-Methoxymandelsäure, zu verwenden. Deshalb wurden nun Versuche unternommen, um das Nitril zur Säure zu verseifen.

2 g o-Methoxymandelsäurenitril wurden mit 9 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in einem Kölbchen langsam zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten auf Siedetemperatur gehalten. Es schied sich dabei ein bräunliches Öl ab, welches beim Erkalten fest wurde. Nach dem Verdünnen der salzsauren Lösung wurde sie abgegossen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Natriumbicarbonatlösung übergossen, worin er sich glatt löste. Die gelbe Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Dabei fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der bei 70–100° schmolz und *nicht* die erwartete Säure war, da er viel Stickstoff enthielt. In Benzol, Toluol, Chloroform und Äther war er fast unlöslich; in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol erwies er sich zwar als löslich, doch war er daraus nicht krystallinisch zu erhalten.

Auch die Einwirkung von Salzsäure in der Kälte führte nicht zum Ziele[1], ebensowenig das Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali auf 100° unter Druck nach der Vorschrift von Pschorr[2].

Schließlich wurde versucht, die Verseifung mit Schwefelsäure in der Hitze durchzuführen. 2 g o-Methoxymandelsäurenitril wurden mit 15 ccm 80 %iger Schwefelsäure übergossen und 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei sich das Nitril mit tiefroter Farbe löste. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei ein rosa gefärbter, flockiger Niederschlag

[1] Vergl. Tiemann u. L. Friedländer, Ber. **14,** 1967 [1881].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 166 [1900].

ausfiel, der filtriert und auf Ton getrocknet wurde. Er war in Soda löslich, enthielt aber wiederum reichlich Stickstoff, sodaß auch hier nicht die gewünschte o-Methoxymandelsäure entstanden war. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln war er unlöslich, weshalb die nährere Untersuchung unterblieb.

Diese Schwerverseifbarkeit des vorliegenden Nitrils steht im schroffen Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit welcher das Mandelsäurenitril in die Mandelsäure übergeführt werden kann. Pape[1] schreibt über letztere Verseifung:

« Vermischt man das frisch bereitete reine Mandelsäurenitril mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure, so erwärmt sich das Gemenge von selbst bis zum lebhaften Kochen; nach Aufhören der Reaktion hält man die Lösung noch einige Zeit im Sieden, worauf die Überführung in Mandelsäure vollendet ist.....

Dieses Verfahren hat sich zur Darstellung größerer Mengen Mandelsäure sehr gut bewährt.»

Augenscheinlich ist bei dem Methoxynitril die Anwesenheit des Methoxyls in Orthostellung zu der Gruppe CH(OH)CN der Verseifbarkeit des Nitrilrestes hinderlich. Es werden übrigens im hiesigen Laboratorium noch Versuche angestellt werden, ob sich die o-Methoxymandelsäure nicht durch Überführung ihres Nitrils in den salzsauren Imidoäther (nach der Methode von Pinner[2]) und Verseifung dieses Äthers darstellen läßt — ähnlich wie die p-Methoxymandelsäure nach Knorr[3].

[1] Chemiker-Zeitung **20,** 90 [1896]. Vergl. auch Chem. Fabrik, vorm. Hofmann u. Schoetensack, Ber. d. D. chem. Ges. **29,** Ref. 252 [1896]. Vergl. vor. Seite.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **23,** 2917 [1890].

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 3173 [1904].

ZWEITER ABSCHNITT.

Beitrag zur Kenntnis des 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyls.

EINLEITUNG.

Das erste bekannt gewordene o-Diamin dürfte das 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin sein, das J. Gottlieb[1] im Jahre 1853 als Azophenylamin beschrieb. Er erhielt es durch Kochen des entsprechenden Dinitroanilins mit einem großen Überschuß von Schwefelammonium. Die Konstitution dieses Diamins ist von Ladenburg[2] aufgeklärt worden.

Viel später als dieses Nitrodiamin wurde das einfachste o-Diamin, das Phenylendiamin, zum ersten Male erhalten, nämlich 1871 von Peter Griess[3] durch Destillation der 2,3- oder der 3,4-Diaminobenzoesäure mit Baryt.

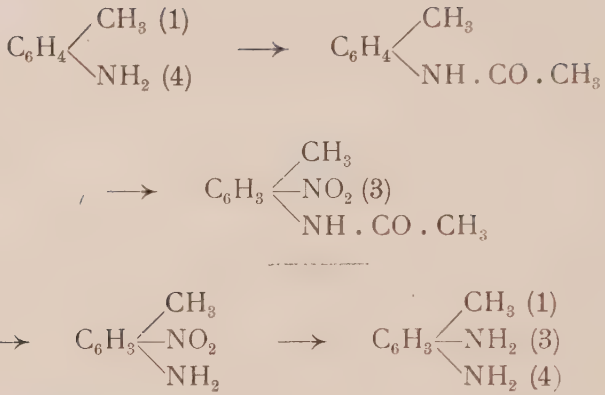
Im selben Jahre gelangten Beilstein und Kuhlberg[4], vom p-Toluidin ausgehend, zum β- oder m-p-Toluylendiamin, das lange als das relativ am leichtesten darstellbare o-Diamin galt. Es läßt sich im Sinne des folgenden Schemas erhalten :

[1] Ann. d. Chem. **85,** 27 [1853].

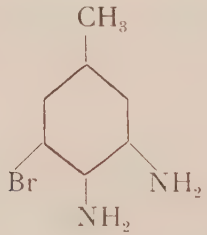
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 150 [1884].

[3] J. pr. Ch. [2] **3,** 143 [1871] u. Ber. d. D. chem. Ges. **5,** 201 [1872].

[4] Ann. d. Chem. **158,** 351 [1871].

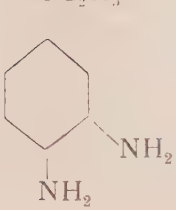


Heute ist eine ziemlich große Anzahl von o-Diaminen der Benzolreihe bekannt, sowohl Homologe des Phenylendiamins, wie auch weitere Substitutionsprodukte desselben. Als Beispiele seien zwei ziemlich leicht zugängliche Vertreter dieser Körperklasse genannt, das m'-Brom-m-p-Tolylendiamin von Bistrzycki[1]:



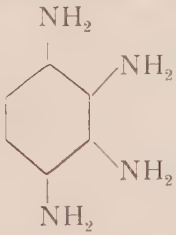
und das 1-Äthoxy-3,4-phenylendiamin von Authenrieth[2]:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **23,** 1045 [1890].
[2] Chem. Zeitung **24,** 454 [1900].



das im hiesigen Laboratorium von Goessmann[1] etwas näher untersucht worden ist. Auch die beiden sich vom Naphthalin ableitenden o-Diamine, das 1,2-Naphthylendiamin[2] und das 2,3-Naphthylendiamin[3] sind bekannt, ebenso einige Substitutionsprodukte derselben.

Weniger zahlreich sind die Verbindungen, welche die o-Diamingruppe zweimal enthalten, also Tetramine, die als Bis-o-Diamine aufzufassen sind. Hierher gehören aus der Benzolreihe das von Nietzki und Schmidt[4] dargestellte 1,2,3,4-Tetraaminobenzol:



und das von ersterem mit Hagenbach[5] dargestellte 1,2,4,5-Tetraaminobenzol;

[1] Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1903, S. 23 ff.

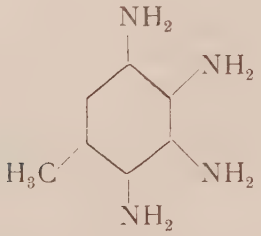
[2] Bamberger u. Schieffelin, Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1375 [1889].

[3] Friedländer, Zakrzewski, Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 764 [1894].

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1648 [1889].

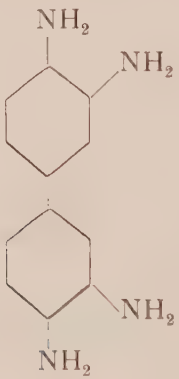
[5] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 334 [1887].

Auch ein Homologes, das 2,3,4,5-Tetraminotoluol:



gelangte zur Untersuchung durch Nietzki und Rösel[1].

Aus der Naphthalinreihe ist hier das 1,2,3,4-Tetraminonaphthalin von O. Fischer und Hepp[2] zu nennen, und endlich leitet sich vom Diphenyl ein Biso-Diamin ab, das 3,4,3′,4′-Tetraminodiphenyl:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **23,** 3217 [1890].

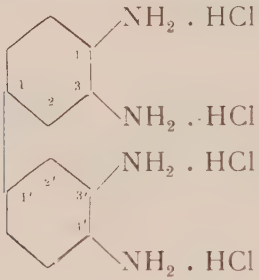
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 279 [1888]. Ann. d. Chem. **256,** 242 [1890].

welches von Brunner und Witt[1] als salzsaueres Salz erhalten worden ist. Dieses von seinen Entdeckern nicht sehr eingehend untersuchte Tetramin habe ich auf Vorschlag des Herrn Dr. Kirchacker, Assistenten am II. chemischen Laboratorium, näher zu studieren unternommen, um einen bescheidenen Beitrag zu liefern zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die o-Diamine der verschiedenen Kohlenstoffreihen. Es ist wohl zu erwarten, daß ein genaues systematisches Studium der Diamine verschiedener Gruppen, z. B. der Benzol-, der Naphthalin-, der Diphenylreihe u. s. w. neben vielfacher Übereinstimmung auch gewisse Unterschiede im Verhalten der betreffenden Diamine ergeben wird. Es gilt also zunächst, ein ausgiebiges Vergleichsmaterial zu beschaffen. Diesem Zwecke wollen die im folgenden geschilderten Beobachtungen dienen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 1025 [1887].

EXPERIMENTELLER TEIL.

3, 4, 3′,4′-Tetraminodiphenylchlorhydrat,



50 g Benzidin wurden nach den Angaben von Strakosch [1] durch längeres Kochen mit Eisessig acetyliert. Die weitere Verarbeitung erfolgte nach der Vorschrift von Brunner und Witt [2], indem zunächst je 10 g des erhaltenen Diacetylbenzidins unter Eiskühlung in kleinen Anteilen in 100 g rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 gelöst wurden. Aus dieser Lösung wurde durch starkes Verdünnen mit Wasser das gebildete 3,3′-Dinitro-4,4′-diacetyl-diaminodiphenyl ausgefällt, welches durch Erwärmen mit starker Kalilauge unter Zusatz von Alkohol zu 3,3′-

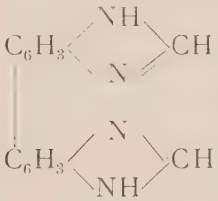
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 236 [1872].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 1024 [1887].

Dinitro-4,4′-diaminodiphenyl verseift wurde. Dieses ging durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in salzsaueres Tetraminodiphenyl über, das durch Entzinnen im Schwefelwasserstoffstrome und Eindampfen der filtrierten Lösung im Rundkolben unter aufgesetztem Bunsenventil zur Abscheidung gebracht wurde. Durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen durch Zusatz von rauchender Salzsäure wurde es umkrystallisiert und in dieser Form zu den weiteren Versuchen verwendet, da die mit Ammoniak fällbare freie Base sehr unbeständig ist und sich schon beim Filtrieren stark bräunt.

Tetraminodiphenylchlorhydrat und Ameisensäure :

Diphenylenyl-3,4,3′,4′-diformamidin,

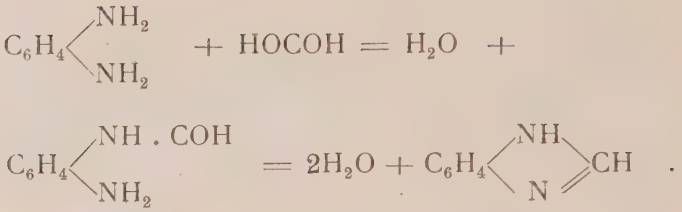
(5,5′-Dehydrobisbenzimidazol) [1],



Bekanntlich[2] entstehen beim Kochen der o-Diamine mit wasserfreien Carbonsäuren nicht Analoge des Acetanilids, sondern sogenannte Anhydrobasen, wie es z. B. für o-Phenylendiamin und Ameisensäure das folgende Schema veranschaulicht :

[1] Bezifferung nach M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, I, 20 [1900].

[2] Vergl. Ladenburg, Ber d. D. chem. Ges. **8,** 677 [1875]; **10,** 1123 [1877]; Wundt, Ber. **11,** 826 [1878]; Hübner, Ann. d. Chem. **208,** 278; **209,** 339; **210,** 328 [1881].



Da im vorliegenden Falle die Base wegen ihrer Unbeständigkeit nicht angewendet werden konnte, sondern das salzsaure Salz in Arbeit genommen werden mußte, wurde, um die Salzsäure unschädlich zu machen, dem Reaktionsgemisch Natriumformiat hinzugefügt und folgendermaßen verfahren:

1 g (1 Mol.) salzsaures Tetraaminodiphenyl wurde mit 0,8 g (4 Mol.) entwässertem Natriumformiat und 7–8 ccm wasserfreier Ameisensäure in einem Rundkölbchen unter Rückfluß mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, wobei das Chlorhydrat in Lösung ging. Nach dem vollständigen Erkalten der Lösung wurde sie stark mit Wasser verdünnt, filtriert und mit verdünnter Ammoniaklösung übersättigt, wobei ein weißes Pulver ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und auf porösem Ton getrocknet. Es löste sich momentan in verdünnter Salzsäure; Kali- oder Natronlauge fällten es zunächst wieder aus, um es im Überschuß (analog dem Benzimidazol) wieder zu lösen. Zur Reinigung wurde es in stark verdünnter Salzsäure gelöst und, nachdem die Lösung filtriert war, mit Ammoniakwasser wieder ausgefällt. Sodann wurde der getrocknete Körper in heißem Äthylalkohol gelöst und mit Blutkohle einige Minuten gekocht. Zur filtrierten, heißen Lösung wurde nun Wasser bis zur schwachen Trübung hinzugegeben. Beim Erkalten fielen farblose, breite Täfelchen aus, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 285° unter Zer-

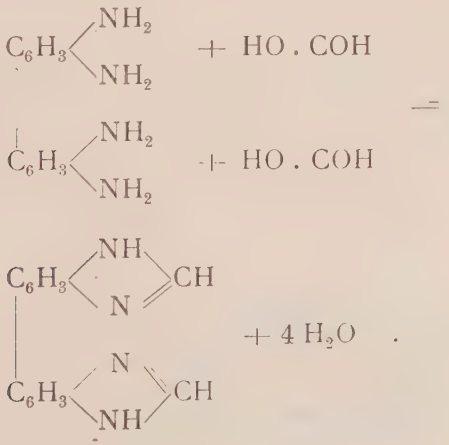
setzung schmolzen. In Alkohol war der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Aceton bei Siedehitze leicht löslich ; Benzol und Toluol lösten ihn in der Hitze sehr schwer auf ; in Äther erwies er sich als fast unlöslich. Die Ausbeuten betrugen 70–80 % der von der Theorie verlangten.

Zur Analyse wurde das Produkt bei 150° getrocknet. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,1654 g Substanz gaben
36,7 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 713 mm Barometerstand.

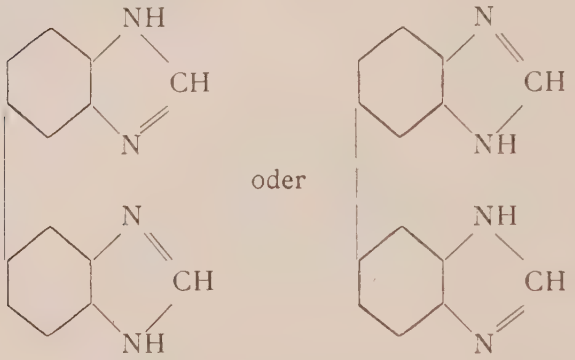
Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4$:
N 24,11 %	23,93 %

Die Prozentzahl steht im Einklang mit dem Wert für die gesuchte Anhydrobase, für deren Vorliegen auch das Verhalten des Produktes gegenüber Säuren und Basen spricht. Ohne Zweifel ist die Reaktion nach folgender Gleichung erfolgt :



Für das Reaktionsprodukt sind noch zwei Konstitutionsformeln möglich:

I. II.

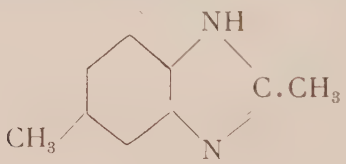


,

zwischen denen eine Entscheidung vor der Hand nicht getroffen werden kann. Der Fall liegt ähnlich wie beim Methylbenzimidazol:

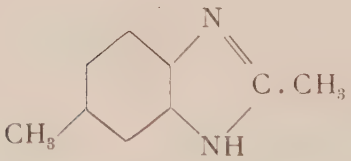
Auch hier war zwischen den beiden Formeln

III.



und

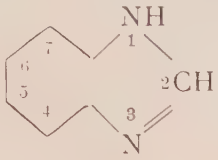
IV.



zu entscheiden. Bamberger und Lorenzen[1] konnten nachweisen, daß die Formel III zutreffend sei,

[1] Ann. d. Chem. **273,** 272 [1893].

weshalb auch wohl im obigen Falle die Formel I eine größere Wahrscheinlichkeit für sich hat als II. Legt man die Formel III zu Grunde und nimmt man die Bezifferung des Benzimidazolschemas an, welche M. M. Richter in seinem « Lexikon der Kohlenstoffverbindungen », Band I, Seite 20, vorschlägt :

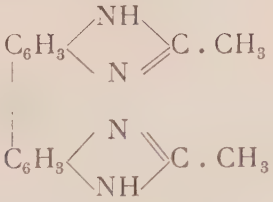


so kann man die vorliegende Verbindung als 5,5′-Dehydrobisbenzimidazol bezeichnen. Klarer noch dürfte die Benennung Diphenylenyl-3,4,3′,4′-diformamidin sein.

Das Chloroplatinat krystallisiert in zu kugeligen Aggregaten vereinigten mikroskopischen, gelblichen Nädelchen. Das Pikrat fällt als gelber, flockiger Niederschlag selbst aus einer stark verdünnten alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer verdünnten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure aus.

Tetraminodiphenylchlorhydrat und Eisessig :

2,2′-Dimethyl-5,5′-dehydrobisbenzimidazol,



Analog der wasserfreien Ameisensäure reagiert

kochender Eisessig auf o-Diamine, liefert also gleichfalls die entsprechenden Anhydrobasen.

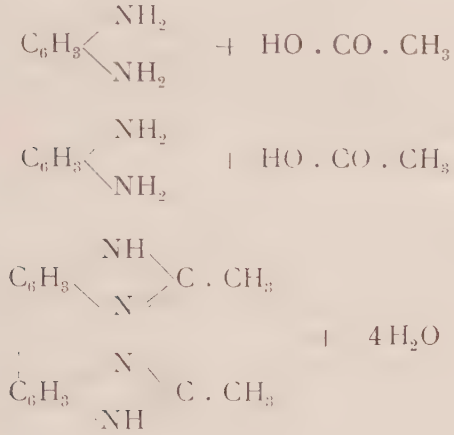
2 g (1 Mol.) salzsaueres Tetraminodiphenyl und 1,8 g (4 Mol.) entwässertes Natriumacetat wurden in einem Rundkölbchen mit ungefähr 50 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei eine klare, dunkelbraune Lösung entstand. Nach 5-stündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch erkalten gelassen und stark mit Wasser verdünnt ; sodann wurde von einem in kleiner Menge abgeschiedenen Niederschlage abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniakwasser neutralisiert. Hierbei schied sich ein flockiger, weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Wasser auf porösem Ton getrocknet wurde. Er wurde durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigt, dann in siedendem Alkohol gelöst und mit Blutkohle einige Minuten gekocht. Die alkoholische Lösung wurde nun filtriert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schieden sich farblose, nadelförmige Krystalle aus, die bei 329–330° schmolzen. Sie lösten sich in Methyl- und Äthylalkohol schon in der Kälte leicht, in Aceton in der Siedehitze. In Benzol und Toluol waren sie schwer löslich, in Äther unlöslich. Mit Salzsäure bildet die Verbindung ein leicht lösliches Salz.

Die Analyse, zu welcher das Produkt bei 150° getrocknet wurde, ergab folgende Zahlen :

0,1666 g Substanz lieferten
32,4 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 714 mm Barometerstand.

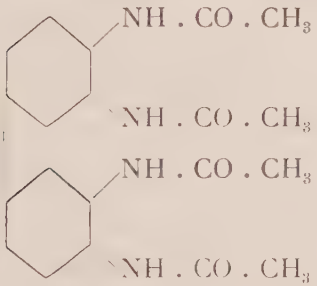
Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$:
N 21,26 %	21,37 %

Wie vorauszusehen war, ist die Kondensation unter Bildung der entsprechenden Anhydroverbindung erfolgt:



Essigsäureanhydrid und Tetraminodiphenylchlorhydrat:

3,4,3′,4′-Tetracetyltetraminodiphenyl,



Im Gegensatze zu den einbasischen Carbonsäuren liefern ihre Anhydride mit o-Diaminen keine Anhydro-, sondern Diacylverbindungen, wenn die Diamine mit

einem Überschuß des betreffenden Säureanhydrids unter gewöhnlichem Druck gekocht werden. Diese Reaktion hatte schon Ladenburg[1] beim 1-Nitro-3,4-phenylendiamin beobachtet. Ihre Gesetzmäßigkeit wurde aber erst von Bistrzycki[2] aufgefunden, welcher mit Hartmann[3] beim Kochen von Brom-toluylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Diacetylbromtoluylendiamin erhielt und dann gemeinsam mit Ulffers[4] eine Reihe von o-Diaminen der Einwirkung von Säureanhydriden unterzog, wobei sich stets die entsprechenden Diacetylverbindungen ergaben. Dementsprechend wurde das vorliegende Tetraminodiphenyl tetracetyliert:

1 g Tetraminodiphenylchlorhydrat (1 Mol.) wurde in einem Rundkölbchen mit 0,9 g wasserfreiem Natriumacetat (4 Mol.) und etwa 4 g Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, wobei eine weiße, flockige Masse ungelöst blieb, die einige Zeit stehen gelassen, sodann abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Zwecks Reinigung wurde sie in siedendem Eisessig gelöst und zur filtrierten, heißen Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugesetzt. Beim Erkalten schieden sich sehr kleine Krystalle aus, die bei hundertfacher Vergrößerung als winzige, farblose Nädelchen zu erkennen waren und unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 300° schmolzen. Das Produkt löst sich in Eisessig bei längerem Kochen ziemlich, ferner in siedendem Nitrobenzol, woraus es beim Erkalten, schneller auf Zusatz von Ligroïn,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 150 [1884].
[2] Ebenda **23,** 1045 [1890].
[3] Ebenda **23,** 1049 [1890].
[4] Ebenda **23,** 1876 [1890]; **25,** 1991 [1892].

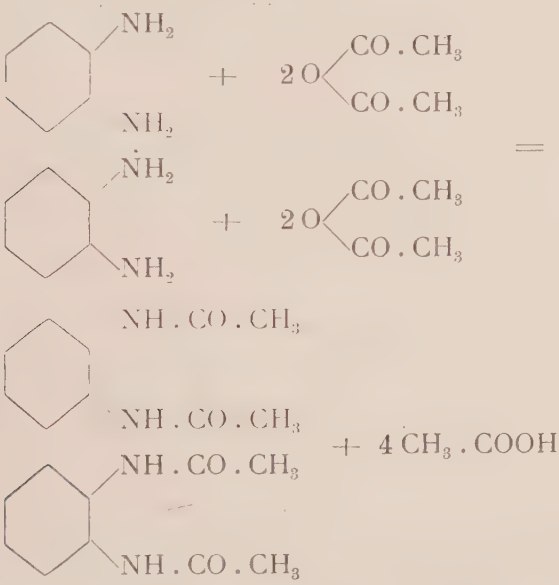
in krystallinischen Flocken ausfällt. In den sonstigen üblichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2455 g Substanz lieferten
32,3 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$:
N 14,30 %	14,66 %

Die Stickstoffzahl der Analyse stimmt für das gesuchte Tetraacetyltetraminodiphenyl, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Mit konzentrierter Salzsäure gekocht, geht das Tetracetylprodukt alsbald in Lösung, die beim Verdünnen

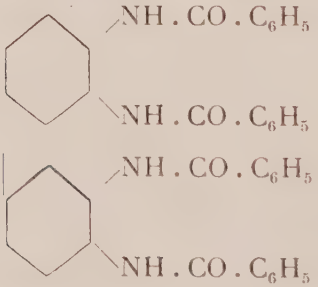
mit Wasser klar bleibt, auf Zusatz von Ammoniak sich schwach bräunt, nach längerem Stehen dunkler wird und schließlich einen fast schwarzen Niederschlag ausscheidet.

Beim Erhitzen der trockenen Substanz werden sauer reagierende Dämpfe (Essigsäure) abgespalten, unter Aufschäumen.

Der Rückstand löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure; auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag (offenbar die Anhydrobase) aus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Tetracetyltetraminodiphenyl farblos auf. Sowohl beim Eingießen einer frisch hergestellten, als auch einer schwefelsauren Lösung, die mehrere Stunden gestanden hatte, in Wasser, scheidet sich ein weißer, flockiger Körper aus, der nicht näher untersucht wurde.

Tetraminodiphenylchlorhydrat und Benzoylchlorid:

3,4,3′,4′-Tetrabenzoyltetraminodiphenyl,



Hinsberg und Udránszky[1] haben gefunden, daß Benzoylchlorid beim Schütteln mit einer alkalischen

[1] Ann. d. Chem. **254**, 254 [1889].

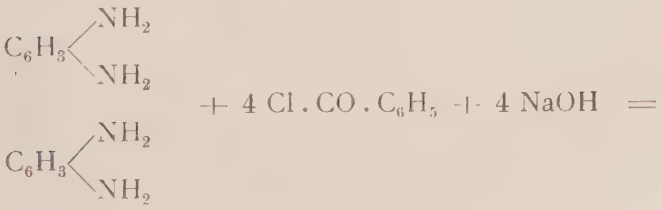
Lösung von o-Diaminen Dibenzoyldiaminoverbindungen liefert. Um zu einem analogen Körper zu gelangen, wurde die wässerige Lösung von 1 g Tetraminodiphenylchlorhydrat (1 Mol.) mit 5 g Benzoylchlorid (12 Mol.) und 75 ccm (14–15 Mol.) einer 10 %-igen Natronlauge unter kräftigem Umschütteln versetzt, wobei ein öliger Körper ausfiel, der bald krystallinisch erstarrte. Er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er löste sich in Äthylalkohol sowie Aceton bei Siedehitze, war hingegen in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Das Produkt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich nach Zusatz von Wasser beim Erkalten als zu Büscheln vereinigte Nädelchen abschied, die nach vorhergehendem starken Zusammensintern bei 273° schmolzen.

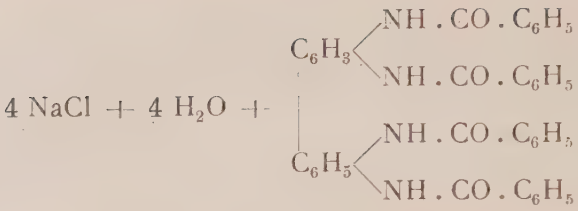
Die Analyse der bei 70° getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen:

0,2014 g Substanz lieferten
16,2 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 716 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_4N_4$:
N 8,91 %	8,89 %

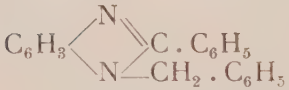
Die Analyse läßt erkennen, daß der Körper das gesuchte Tetrabenzoyltetraminodiphenyl ist. Es ist entstanden nach folgender Gleichung:





Tetraminodiphenylchlorhydrat und Benzaldehyd:

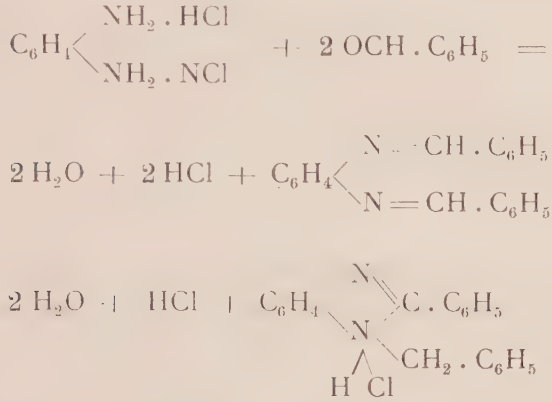
1,1′-Dibenzyl-2,2′-diphenyl-5,5′-dehydrobis-benzimidazol,



Nach Ladenburg[1] entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine oder deren salzsaure Salze Kondensationsprodukte, die er als salzsaure Aldehydine bezeichnet; z. B. liefert Benzaldehyd beim Schütteln mit einer verdünnten wässerigen Lösung von o-Phenylendiaminchlorhydrat salzsaures Phenylbenzaldehydin, eine Reaktion, die Orthodiamine von Meta- und Paradiaminen unterscheidet[2]. Hinsberg[3], welcher die Konstitution der Aldehydine aufklärte, nimmt an, daß zuerst ein Dibenzylidenprodukt entsteht, wel-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11,** 590, 600, 1648, 1653, [1878].
[2] Vergl. Lellmann, Ann. d. Chem. **228,** 249, 253 [1885].
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2025 [1886]; **20,** 1585 [1887].

ches dann unter intramolekularer Atomverschiebung in ein N-alkyliertes Benzimidazol übergeht:

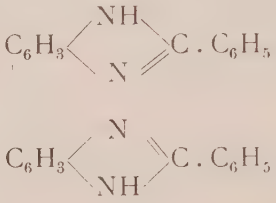


Mit Rücksicht auf diese Reaktion wurde zunächst die Einwirkung von *Formaldehyd*, sowie *Acetaldehyd* auf Tetraminodiphenyl näher studiert. Da sie indessen nur verharzte Produkte lieferte, deren Reinigung nicht durchgeführt werden konnte, so wurde die Kondensation von *Benzaldehyd* mit dem salzsauren Tetramin versucht, welche Reaktion schon Brunner und Witt[1] angegeben, aber nicht näher untersucht hatten.

1 g salzsaures Tetraminodiphenyl wurde in etwa 15 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1,25 g (5 Mol.) Benzaldehyd unter kräftigem Umschütteln versetzt. Es fiel sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus. Nach etwa halbstündigem Stehen wurde er abgesaugt und auf porösem Ton getrocknet. Er war in Mineralsäure fast unlöslich, löste sich hingegen in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol bei Siedehitze. Das Produkt wurde aus heißem Äthyl-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 1026 [1887].

alkohol umkrystallisiert, zur Entfernung von etwa beigemengter Imidazolverbindung:



mit verdünnter Kalilauge erwärmt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ein scharfer Schmelzpunkt der so erhaltenen mikroskopischen, farblosen Prismen war nicht zu beobachten. Von etwa 130° an trat Zersetzung unter teilweisem Schmelzen ein. Zur Analyse wurde das Produkt bei 80° getrocknet. Die Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

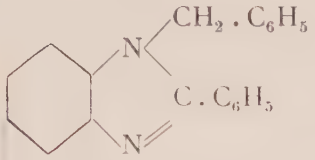
I. 0,1997 g Substanz gaben
19,2 ccm feuchten Stickstoff bei
22° und 715 mm Barometerstand.

II. 0,1500 g Substanz gaben
14,1 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 714 mm Barometerstand.

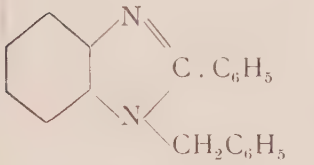
	Gefunden:		Berechnet für $C_{40}H_{30}N_4$:
	I.	II.	
N	10,21 %	10,18 %	9,89 %

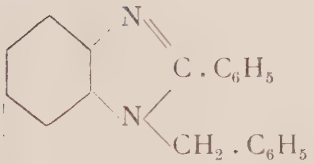
Die Analysen stimmen zwar mit der Formel des gesuchten Körpers überein. Ob er aber in reiner Form vorliegt, muß mit Rücksicht auf den ganz unscharfen

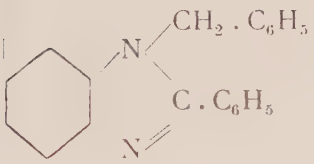
Schmelzpunkt dahingestellt bleiben. Vielleicht liegt ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren vor [1]:



und



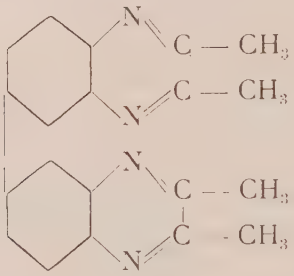




[1] Vergl. Pinnow und Wiskott, Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 901 [1899].

Tetraminodiphenylchlorhydrat und Diacetyl:

2,3,2′,3′-Tetramethyl-6,6′-dichinoxalyl [1],



Läßt man a-Diketone auf o-Diamine einwirken, so entstehen nach Hinsberg [2] Chinoxaline (Benzopyrazone). Zur Charakterisierung des Tetraminodiphenyls kondensierten es Brunner und Witt [3] mit β-Naphthochinon, Phenanthrenchinon und Benzil. Von den erhaltenen Produkten untersuchten sie nur das aus Benzil näher. Um zu einem Chinoxalinderivat von einfacherer Zusammensetzung, sowie zur Untersuchung günstigeren Eigenschaften zu gelangen, wurde Tetraminodiphenyl der Einwirkung von Diacetyl (von Kahlbaum) unterworfen:

2 g Tetraminodiphenylchlorhydrat (1 Mol.) wurden in einem Kölbchen in möglichst wenig Wasser von etwa 30° gelöst und mit der wässerigen Lösung von 1 g

[1] Bezifferung nach M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verb. I, 21 [1900].

[2] Ann. d. Chem. **237,** 327 [1886]; vergl. a. Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 1531 [1883]; **17,** 318 [1884]; **18,** 1228, 2870 [1885]; **19,** 483, 1253, [1886].

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 1026 [1887].

Diacetyl (4 Mol.) versetzt. Das Gemisch lieferte bei kräftigem Schütteln bald einen gelben, aus Nädelchen bestehenden Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Kondensationsprodukt in Lösung ging, beim Erkalten aber wieder ausfiel. Es wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, aus dem es auf Zusatz von Wasser und nach dem Erkalten als gelbe, an beiden Enden zugespitzte (wetzsteinförmige) Nädelchen ausfiel. Sie schmolzen bei 237–239°. Sie lösen sich in Alkohol und Aceton bei Siedehitze sehr schwer, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie fast unlöslich.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Produktes lieferte folgende Zahlen:

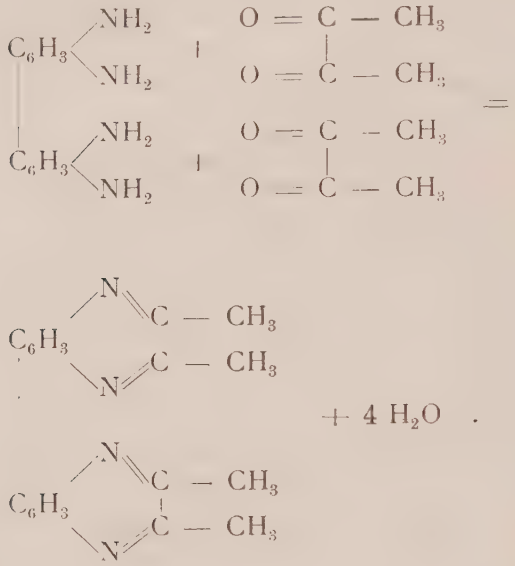
I. 0,2020 g Substanz gaben
32,8 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 718 mm Barometerstand.

II. 0,1917 g Substanz gaben
0,5395 g Kohlendioxyd und
0,1065 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4$:
	I.	II.	
C	—	76,75 %	76,43 %
H	—	6,17 %	5,73 %
N	17,94 %	—	17,84 %

Die Analysenzahlen entsprechen der gesuchten Verbindung. Sie ist aus zwei Molekülen Diacetyl und einem Molekül Tetraminsalz, dessen Salzsäuregehalt

der Reaktion nicht hinderlich war, nach folgender Gleichung entstanden:



Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe, desgleichen in mäßig konzentrierter Salzsäure. Auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung die Base wieder flockig aus. In Eisessig ist der Körper beim Erwärmen leicht löslich.

Das Platindoppelsalz bildet flache, meist sternförmig gruppierte, gelbe Nädelchen.

Außer den genannten Reaktionen wurde noch eine Reihe von anderen chemischen Vorgängen beim Tetraminodiphenyl untersucht. Leider erwiesen sich die entstehenden Produkte als so schwer zu reinigen, daß sich ihre nähere Charakterisierung trotz Aufwand von viel Zeit und Mühe als nicht durchführbar erwies. Aus diesem Grunde wurde die weitere Verfolgung dieses Teiles der Arbeit aufgegeben und nunmehr die Bearbeitung des Themas aufgenommen, das im ersten Abschnitt (S. 7 ff.) abgehandelt worden ist.

LEBENSLAUF.

Geboren bin ich, Julius Paulus, am 8. August 1882 als Sohn der Eheleute Nikolaus und Elisabeth Paulus zu Von der Heydt (Rheinprovinz). Vom Jahre 1888 bis 1896 besuchte ich die Volksschule meiner Heimat. Hierauf machte ich meine Gymnasialstudien am humanistischen Gymnasium zu Steyl in Holland, nach deren Beendigung im Sommer 1902 ich in die höhere Studienanstalt der Steyler Missionsgesellschaft in Mödling aufgenommen wurde, zwecks Vorbereitung auf den Missionsberuf. Im Sommer des folgenden Jahres bat ich um meine Entlassung, da ich mich einem andern Studium widmen wollte. Aus Gesundheitsrücksichten sah ich mich vorläufig gezwungen, meine Studien zu unterbrechen. Im Mai 1904 erfolgte meine Immatrikulation an der naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät in Bern. Vom Oktober 1904 an studierte ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät in Freiburg (Schweiz) und widmete mich speziell dem Studium der Chemie, Physik und Geologie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Estreicher, Friedheim, Forster, de Girard, Kathariner, v. Kowalski, de Thierry.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei. — 09.